

Über die Bildungsbedingungen einiger Xanthogenate und die Lichtabsorption der Xanthogenatgruppe.

Von
E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950).

Im Zuge einer gemeinsam mit *E. Schauenstein* durchgeführten spektrographischen Untersuchung an Viskose (Cellulosexanthogenat), über die gemeinsam an anderer Stelle berichtet wird¹, wurde eine Reihe von Xanthogenaten, insbesondere mehrwertiger Alkohole und deren Monoäther, als „Modellchromophore“ hergestellt.

Nachdem Xanthogenate als Flotations- und Schädlingsbekämpfungsmittel eine gewisse Bedeutung besitzen, sollen nun an dieser Stelle einige Beobachtungen hinsichtlich der Leichtigkeit der Xanthogenatbildung aus alkoholischer Lauge und Schwefelkohlenstoff mitgeteilt werden, nachdem das auf Grund eingangs genannter Untersuchung bereits vorliegende Beobachtungsmaterial durch mehrere Versuche ergänzt wurde.

Gleichzeitig wurde untersucht, ob nicht gewisse Reaktionseigentümlichkeiten unter Umständen mit eventuellen Veränderungen im Absorptionsspektrum symbat gehen. Darüber hinaus bot aber vor allem das Absorptionsspektrum ein scharfes Kriterium sowohl zur Identifizierung und Reinheitsprüfung der in der Literatur nicht beschriebenen Substanzen, als auch ein Mittel zum Nachweis von Veränderungen, die die oft recht instabilen Verbindungen erleiden. Das so zustande gekommene Untersuchungsmaterial ermöglichte gleichzeitig eine befriedigende Deutung der Absorptionsmaxima und deren Zuordnung zu den einzelnen Bindungen bzw. Bindungssystemen.

¹ *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Melliand Textilber. (im Druck).

Herstellungsverfahren und Identifizierung der Xanthogenate.

Die einfachste Methode zur Herstellung von (Kalium-) Xanthogenaten, die auch mehrere Patente zum Inhalt haben², besteht in der Vorschrift, Schwefelkohlenstoff unter Kühlung in alkohol. Kalilauge einzurühren. Je nach den Löslichkeits- bzw. Abscheidungsbedingungen verwendet man Molverhältnisse KOH (zweckmäßig fein gepulvert) zu Alkohol von 0,16 bis 1,1 und Schwefelkohlenstoff zu KOH von 1,2 bis 1,5³. Im allgemeinen vollzieht sich die Reaktion unter deutlicher Erwärmung ziemlich rasch, wobei das Xanthogenat meist in fester Form entsteht und durch Äther vollständig abgeschieden werden kann.

Die Untersuchung beschränkte sich auf die genannte Darstellungsmethode; ferner wurden einheitlich stets die Kalisalze hergestellt, obwohl sie in einigen Fällen noch leichter löslich sind als die Na-Salze⁴, die jedoch gemäß den Arbeiten von *Kesskjula* und Mitarbeitern³ leichter Mutterlauge adsorbieren und in der Wärme zersetzlicher sein sollen als die analogen K-Salze. (*Atsuki* und *Takata*⁴ finden im allgemeinen größere Zersetzlichkeit mit steigendem Atomgewicht des ionogen gebundenen Metalls.)

Zum qualitativen Nachweis der gebildeten Xanthogenate eignete sich von den bekannten Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen (gelbes Cu(I)-Xanthogenat, grünes bis schwarzgrünes Co-Xanthogenat⁴ und die auf Zugabe verdünnter Säure zu Molybdaten rasch rot bis rotviolett werdende Fällung von Mo⁵ am besten jene der Kobaltsalze^{5a}. Die schmutzig-schwarzgrüne bis dunkelgrüne Fällung ist in Äther ausschüttelbar, der dabei eine reine intensiv grüne Farbe annimmt (gleichfalls ausschüttelbar ist der Mo-Niederschlag, nicht aber das gelbe Cu-Xanthogenat).

Absorptionsspektrographisch lassen sich die Xanthogenate an zwei charakteristischen Maxima im UV erkennen (vgl. Abb. 1), die bei allen untersuchten Substanzen sowohl hinsichtlich Intensität wie auch Frequenzlage sich praktisch als konstant erwiesen (siehe Tabelle 1). Auf diese Weise konnte z. B. nachgewiesen werden, daß der α -Monomethylglycerin-

² Vgl. z. B. A. P. 2024923 vom 7. April 1932 oder Aust. P. 15859/1934 vom 9. Jan. 1934; siehe ferner *C. Bruchhold*, Engng. Min. J. **125**, 338 (1928).

³ Vgl. *I. J. Kesskjula*, *S. B. Fajerman*, *Ch. I. Kondratjew* und *E. L. Gontscharowa*, Chem. Zbl. **1938 I**, 1454; ferner *I. J. Kesskjula*, *S. B. Fajerman*, *Ch. I. Kondratjew*, *E. L. Gontscharowa*, *R. M. Ssorokina* und *K. K. Tschewytschalowa*, Chem. Zbl. **1938 I**, 1455.

⁴ *K. Atsuki* und *T. Takata*, Cellulose Ind. **15**, 69 (1939).

⁵ *P. Siewert*, Z. ges. Naturwiss. **23**, 5 (1864). — *Th. Grosset*, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. B **53**, 16 (1933).

^{5a} Über die Natur der Kobaltverbindung (Co-III-Salz?) vgl. *J. V. Dubsky*, J. prakt. Chem. [2] **93**, 142 (1916).

äther ein (Mono-) Xanthogenat liefert und 1,4-Butylenglykol nur mit einer OH-Gruppe bei den gewählten Bedingungen in Reaktion tritt^{5b}.

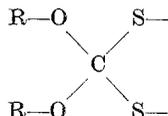
Der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einwertiger Alkohole.

Von primären und sekundären Alkoholen wird nach der hier stets angewandten Herstellungsmethode sehr leicht und mit guter Ausbeute das betreffende Xanthogenat erhalten. Tertiärer Butylalkohol reagierte nicht^{5b, 12a}.

Was die Leichtigkeit betrifft, mit der diese Verbindungen auf genanntem Wege erhalten wurden, entspricht diese ganz den üblichen Veresterungsbedingungen in dem Sinne, daß die Alkohole in der Reihenfolge: primär, sekundär, tertiär schwerer verestert werden (*Menschutkin, Schwab*). In Übereinstimmung mit den Angaben von *Atsuki* und *Takata*⁶ sowie *Kesskjula* und Mitarbeiter³ ergeben tertiäre Alkohole kein Xanthogenat; von den tertiären Alkoholen sind solche gemäß Patentvorschriften⁷ nur bei längerem Kochen unter Rückfluß zu erhalten. Bei den sekundären Alkoholen werden noch Nebenreaktionen beobachtet³, die im wesentlichen gleich jeder Xanthogenatbildung in wäßriger Lösung⁸ zu Trithiokarbonat führen.

Die erhaltenen Xanthogenate von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol, Cyclohexanol und n-Hexylalkohol (primär) sind blaßgelbe Nadeln.

K-Cyclohexanolxanthogenat zersetzt sich unter Trübung der Lösung rasch mit Wasser, so daß sein Absorptionsspektrum nur in Alkohol bzw. in verd. Alkohol (30%ig) bei überschüssiger Lauge aufgenommen werden konnte (Abb. 1b, Kurve 4 und 5). Die Diskrepanz zwischen der ersten Bande beider Spektren dürfte bereits auf die beginnende Zersetzung zurückzuführen sein. Die Extinktionserhöhung kann jedoch weder von einer eventuellen Disulfidbildung (Abb. 3, Kurve 3) noch von einer Reaktion im Sinne einer Bildung von



— wie dies öfter angenommen wird — durch den Überschuß an Lauge herühren, da auch eine Lösung von Amylxanthogenat in 10%iger Kalilauge (Abb. 1a, Kurve 2a) nur eine geringfügige Extinktionserhöhung bei praktisch konstanter Absorption der Thiocarbonylgruppe aufweist. Der beobachtete Effekt hängt möglicherweise mit einer einsetzenden Trithiokarbonatbildung infolge der Zersetzung zusammen⁹.

Die zuletzt genannte Erhöhung beim Amylxanthogenat durch starke Lauge im Ausmaß von etwa 0,08 log ϵ -Einheiten ist auf der Basis eines Dissoziationseffektes allein nicht leicht deutbar, da bei der hohen K-Ionenkonzentration die Dissoziation wieder zurückgedrängt wird. (Übrigens zeigt Kaliumxanthogenat, unmittelbar nach Zugabe der notwendigen Säure bei einem pH-Wert von 5 bis 6 aufgenommen, keine veränderte Absorption gegenüber der Kurve 1 in Abb. 1.)

^{5b} Vgl. *Th. Lieser* und *W. Nagel*, *Liebigs Ann.* **495**, 235 (1932).

⁶ *K. Atsuki* und *T. Takata*, *Cellulose Ind.* **16**, 21 (1940).

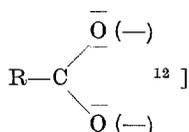
⁷ Vgl. A. P. 2024923, 2024925 und 1854525.

⁸ *B. Holmberg*, *Svensk kem. Tidskr.* **41**, 249 (1929).

⁹ Vgl. *T. C. Teylor* und *A. F. Knoll*, *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr.* **112**, 382 (1935).

Ein Vergleich zwischen Dithioessigsäure und deren Ammoniumsalz¹⁰ bzw. zwischen Xanthogensäureester, Xanthogensäure (die in ihrer Stärke etwa zwischen Mono- und Dichloressigsäure liegt) und K-Xanthogenat beweist, daß nicht nur die steigende Dissoziationsfähigkeit die Absorption beeinflussen kann, sondern auch der Salzbildungseffekt an und für sich, wie dies ja meist zu beobachten ist¹¹.

Schließlich könnte — von reinen Salzbildungseffekten abgesehen [wie auch von der auf Grund des absorptionsmäßigen Verhaltens kaum zutreffenden Aufspaltung der C=S-Gruppe (man vergleiche beispielsweise das Verschwinden der C=O-Absorption in den fettsauren Salzen bloß durch das Auftreten der mesomeren Form „A“)]



— noch eine nebenvalenzmäßige Bindung von MeOH an die Thiocarbonylgruppe, wie dies für die Primärreaktion der Addition von Alkali an Cellulose-xanthogenat von *Rassow* und *Aehnelt*¹³ angenommen wurde, nicht ausgeschlossen sein. Auf alle Fälle scheint sich auch hier die Unterschiedlichkeit zwischen der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe — auf die schon mehrfach hingewiesen wurde¹² — zu bestätigen (vgl. S. 61).

Die Verbindung des Isoamylalkohols kristallisiert in Schuppen; jene des Stearylalkohols stellt eine nahezu weiße Kristallmasse (aus Alkohol; Nadeln?) dar.

Absorptionskurven wurden von Äthyl-, Amyl-, Stearyl-, Isopropyl- und Cyclohexanolxanthogenat aufgenommen (Abb. I).

Der Reaktionsverlauf bei Anwendung mehrwertiger Alkohole und deren Monoäther.

Von den Glykolen reagierte 1,2-Äthylenglykol praktisch kaum^{13a}. Daß sich geringe Mengen Xanthogenat gebildet hatten, konnte qualitativ mittels der beschriebenen Co-Reaktion nachgewiesen werden. Nach *Kossternaja*¹⁴ tritt selbst beim Erwärmen nur ein sehr unvollständiger Umsatz ein und der Ester kann so nicht rein dargestellt werden. Um geringes besser gestaltete sich die Reaktion mit 1,2-Propylenglykol und 1,3-Butylenglykol. Hingegen reagierte relativ gut 1,4-Butylenglykol bei der angewandten Herstellungsverfahren. Das erhaltene Monoxanthogenat stellt blaßgelbe kleine, außerordentlich leicht in Alkohol lösliche Nadeln dar. (Bei der Abscheidung

¹⁰ *A. Hantzsch* und *W. Bucarius*, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 793 (1926).

¹¹ Vgl. *A. Hantzsch*, Z. Elektrochem. **30**, 194 (1924).

¹² *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena. 1943. Hinsichtlich der Absorption organischer Schwefelverbindungen siehe auch: *J. E. Baer* und *M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1215 (1949); *E. A. Fehnel* und *M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 84 (1949).

¹³ *B. Rassow* und *W. Aehnelt*, Cellulosechemie **10**, 10 (1929).

^{13a} Vgl. *J. V. Dubsy*, J. prakt. Chem. [2] **103**, 109 (1921).

¹⁴ *A. F. Kossternaja*, Chem. Zbl. **1939 II**, 375.

des Rohproduktes erwies sich bei allen Xanthogenaten aus mehrwertigen Alkoholen das Abpressen auf Ton als wertvolle Hilfe, um die Fällung von den in Äther unlöslichen, nicht in Reaktion getretenen öligen Glykolen usw. zu trennen.) Pinakon als tertiärer Alkohol reagierte nicht.

Von den Glykolmonoäthern wurde der Monoäthyläther des Äthylenglykols zur Reaktion gebracht. Die Reaktion erfolgte lebhaft und glatt. Die Substanz kristallisiert in hellgelben Blättchen. Das Absorptionsspektrum zeigt Abb. 2, Kurve 1¹. Diäthylenglykol reagierte jedoch nicht.

Glycerin als Vertreter eines dreiwertigen Alkohols tritt nicht in Reaktion und *Löbisch* und *Looss*¹⁵ konnten erst bei höheren Temperaturen unter Druck ein Produkt erhalten, das sie als Xanthogenat identifizieren. α -Monomethylglycerinäther hingegen reagiert unter lebhafter Erwärmung glatt^{15a}. Die Substanz ist jedoch recht empfindlich (vgl. auch¹⁵), insbesondere in Lösung und beim Erwärmen, und geht in ein gelbes Öl über. Das Absorptionsspektrum dieses Zersetzungsproduktes zeigt eine starke Erhöhung der ersten Bande (1. Bande: $\nu' = 2640 \text{ mm}^{-1}$, $\epsilon = 2,76$; 2. Bande: $\nu' = 3230 \text{ mm}^{-1}$, $\epsilon = 3,22$). Da dieses Produkt kaum von einheitlicher Konstitution ist, ist eine Diskussion der Absorption kaum möglich. Möglicherweise handelt es sich um eine Überlagerung der Absorption von Xanthogendisulfid (dafür würde die ölige Konsistenz sprechen¹⁶) und Perthiocarbonat oder von thioanhydridartigen Zersetzungsprodukten, die (siehe Abb. 3, Kurve 6) eine stark erhöhte Vorbande bei etwas erniedrigter Hauptbande zeigen.

Die UV-Absorption der Xanthogenatgruppe.

Von den primären Alkoholxanthogenaten wurden als Beispiele lediglich das Äthyl- und Isoamylxanthogenat vollständig aufgenommen, da bereits *Atsuki* und *Takata*¹⁷ sowie andere Autoren die Absorption einer Reihe von Xanthogenaten primärer Alkohole nach der *Hartley-Baly*-Methode wiedergeben. Nachdem die Genauigkeit der *Hartley-Baly*-Methode kleiner ist als die der hier angewandten Methode der Vergleichsspektren mit einer zentrisch rotierenden *Poolschen* Sektorblende und die 3. kurzwellige Bande in keinem Fall bisher vermessen wurde, werden die genannten Stoffe in der nunmehr üblichen Darstellung — Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenzahl ($1/\lambda$) aufgetragen — vollständig wiedergegeben (Abb. 1a). In Abb. 1b sind die Absorptionskurven der beiden dargestellten sekundären Alkoholxanthogenate (aus Isopropylalkohol und Cyclohexanol) abgebildet und schließlich in Abb. 2 die K-Xanthogenate des Glykol-¹ und Glycerinmonoäthers.

In allen Fällen bleibt nahezu innerhalb der Fehlergrenze die Hauptabsorptionsbande (2. Bande) sowohl in der Höhe als auch Frequenzlage gleich, wie Tabelle 1 zeigt:

¹⁵ *W. F. Löbisch* und *A. Looss*, *Mh. Chem.* **2**, 372 (1881).

^{15a} Vgl. *E. Berl* und *J. Bitter*, *Cellulosechemie* **7**, 137 (1926).

¹⁶ *A. Cambron* und *G. S. Whitby*, *Canad. J. Res.* **2**, 144 (1930).

¹⁷ *K. Atsuki* und *T. Takata*, *Cellulosechemie* **19**, 114, 132 (1941).

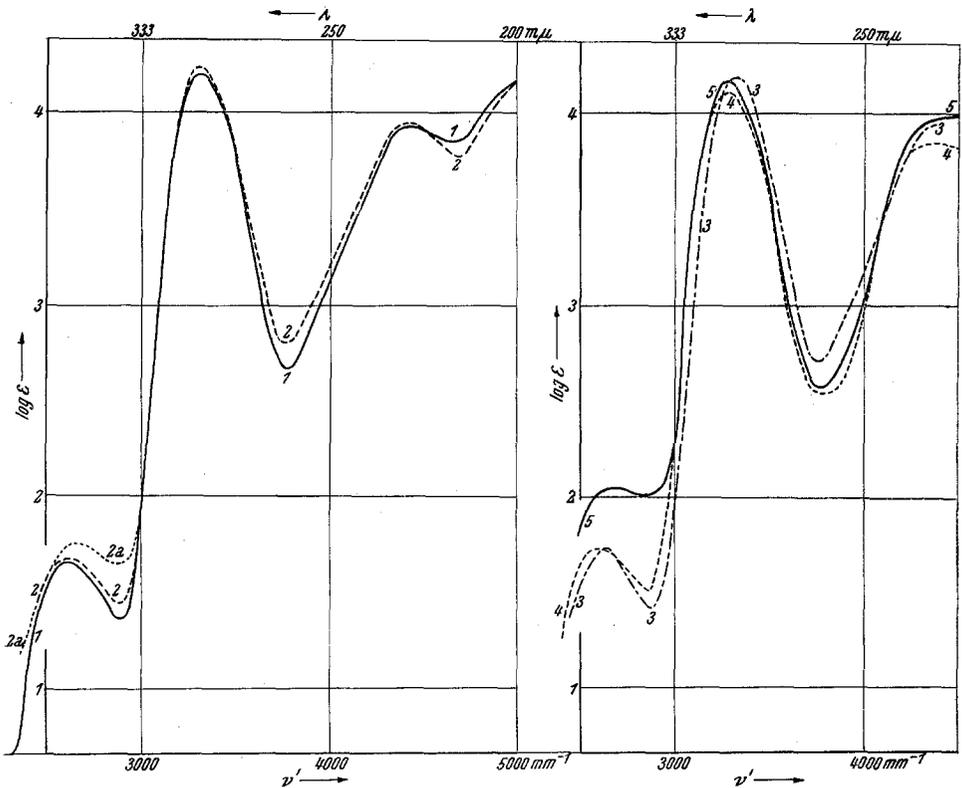


Abb. 1 a, b. UV-Absorption der Xanthogenate einwertiger Alkohole.

Kurve 1: K-Äthylxanthogenat in 0,05 n KOH.

Kurve 2: K-Amylxanthogenat 0,05 n KOH.

Kurve 2 a: K-Amylxanthogenat in 10prozentiger KOH.

Kurve 3: K-Isopropylxanthogenat in Wasser.

Kurve 4: K-Xanthogenat des Cyclohexanols in Alkohol.

Kurve 5: K-Xanthogenat des Cyclohexanols in 30prozentigem Alkohol, $\sim 0,03$ n NaOH.

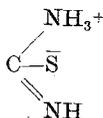
Tabelle 1.

	log ϵ	ν'
K-Äthylxanthogenat	4,19	3315
K-Isoamylxanthogenat	4,22	3315
K-Stearyl-xanthogenat	4,16	3320
K-Isopropylxanthogenat	4,18	3320
K-Cyclohexanolxanthogenat	4,16	3280
K-Xanthogenat, d-1,4-Butylenglykol	4,14	3340
„ d-Monoäthylglykoläther	4,19	3330
„ d- α -Monomethylglycerinäther	4,15	3300
Mittelwert ...	4,17	3315

Diese sehr selektive Absorptionsbande, die z. B. in der Dithioessigsäure (Abb. 3, Kurve 1), ihrem Ester¹⁸ und in den Trithiokohlensäure-

estern ebenfalls markant auftritt, gehört zweifellos der Bindung $\text{C}=\text{S}$ an. Dieselbe Bande, nur nicht durch den Einfluß der unmittelbar am selben C-Atom sitzenden dissoziierbaren Bindung $-\text{S}-\text{Me}$ nach rot verschoben, zeigt der Xanthogensäureester (Abb. 3, Kurve 2), die Thiokarbaminsäure¹⁰ und das Xanthogendisulfid (Dixanthogen; Abb. 3, Kurve 3); hingegen zeigt CS_2 dieselbe Bande durch den Einfluß der beiden gekoppelten $\text{C}=\text{S}$ -Bindungen noch stärker nach rot verschoben, aber in der Extinktion stark erniedrigt. Bei der freien Xanthogensäure, die zweifellos schwächer dissoziiert und sicher durch die Bindung $-\text{S}-\text{H}$ anders beeinflusst wird, ist diese Bande geringfügig nach kürzeren Wellen verschoben.

Leider steht kein Modellkörper für den reinen $\text{C}=\text{S}$ -Chromophor zur Verfügung, da bekanntlich Thioketone nicht darstellbar sind. Auch Thioharnstoff ist hier keineswegs als Modell brauchbar; die Absorptionskurve ist beispielsweise nur mit der von *A. Werner* vertretenen Auffassung in Einklang zu bringen, der dem Thioharnstoff die Konstitution



zuschreibt¹⁹.

Die kurzwellige Bande bei zirka 4420 mm^{-1} finden wir auch beim

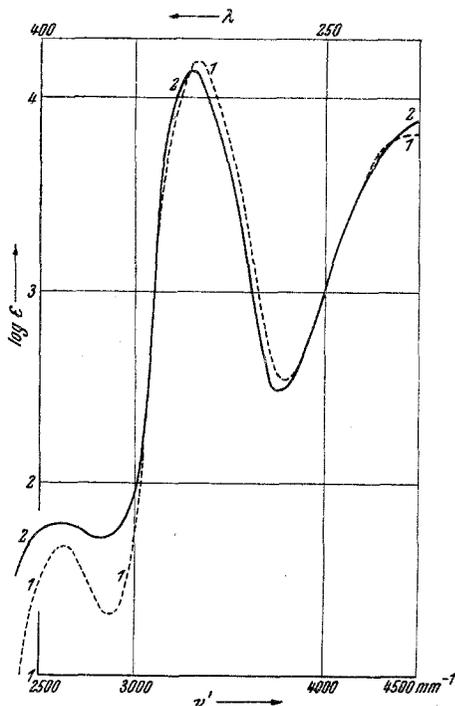


Abb. 2. UV-Absorption der Xanthogenate von Monoäthern mehrwertiger Alkohole.

Kurve 1: K-Xanthogenat des Glykolmonoäthyläthers in 0,05 n KOH nach *Schauenstein* und *Treiber*¹.

Kurve 2: K-Xanthogenat des α -Monomethylglycerinäthers in 0,05 n KOH.

¹⁸ *A. Burawoy*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3155 (1930).

¹⁹ Siehe z. B. *W. Schlenk*, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, S. 589. Wien. 1932.

Natriumsulfid und — etwas stärker gegen das *Schuman*-Gebiet verschoben — bei Schwefelwasserstoff, Merkaptan (mit einer Inflexion bei 4440 mm^{-1}), Merkaptid (mit stark bathochrom verschobenem an-

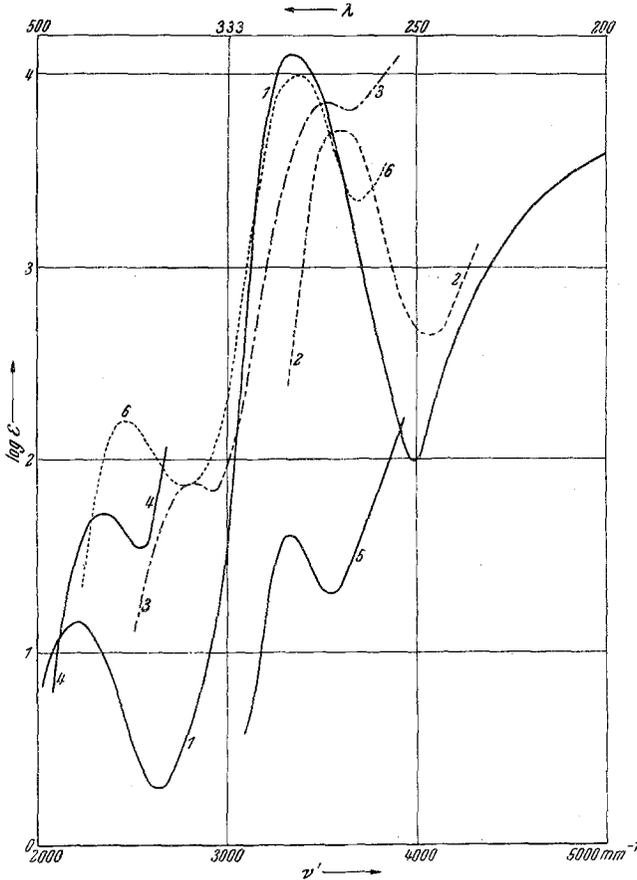


Abb. 3. UV-Absorption einiger Modelkörper.

- Kurve 1: Dithioessigsäure CH_3CSSH nach *Hantzsch* und *Bucarius*¹⁰.
 Kurve 2: Xanthogensäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ nach *Schwedler*²⁵.
 Kurve 3: Xanthogendisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}-\text{S}-)_2$ in Alkohol.
 Kurve 4: Trithiokohlensäureester (Kaliumäthyltrithiocarbonat) $\text{S}=\text{C} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, (SK) nach *Atsuki* und *Takata*¹⁷. Vgl. ferner *Halban*, *Mackert* und *Ott*²⁶.
 Kurve 5: Thiolkohlen säure-O-Äthylester $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \cdot \text{SK})$ in Wasser.
 Kurve 6: Xanthogensäureanhydrid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)$ nach *Hantzsch* und *Scharf*²² (Extinktionskoeffizient korrigiert auf Grund eines Vergleiches der Xanthogenatabsorption!).

steigendem Ast) und Diäthylsulfid (mit Vorbande bei etwa 4650 mm^{-1})¹² und dürfte somit der Bindung $-\bar{\text{S}}-$ bzw. $-\bar{\text{S}}^{(-)}-\text{Me}^{(+)}$ angehören.

Die erste Bande, die Vorbande bei etwa 2640 mm^{-1} darf wohl nicht ohne weiteres einfach dem gesamten System $\text{S}=\text{C}-\text{S}-$ zuge-

geschrieben werden¹⁷; das Auftreten dieser Absorption beruht aller Wahrscheinlichkeit auf einem verbotenen Übergang der C=S—-Gruppe. Natürlich wird die Übergangswahrscheinlichkeit von dem am C-Atom sitzenden Rest abhängen. Man findet diese Vorbande z. B. in der Absorption der Dithioessigsäure, dem Trithiokohlensäureester (Abb. 3, Kurve 4), dem Xanthogendisulfid und nach *Hantzsch* auch bei der freien Xanthogensäure, hingegen nicht bei dem hier vermessenen Thiolkohlen-säure-O-äthylester (Abb. 3, Kurve 5) mit dem chromophoren System —O—CO—S—. Auch hier scheint sich die Tatsache auszudrücken, daß die Thiocarbonylgruppe von anderer Struktur ist als die Carbonylgruppe¹². (Die Bande bei 3330 mm⁻¹ ist die analog der C=S-Absorption bathochrom verschobene C=O-Absorption. Selbst das Ausmaß der Rotverschiebung stimmt befriedigend überein.) Schließlich wird noch der Thiokohlensäuredialkylester von *Debus*²⁰ als farblose Flüssigkeit beschrieben und *Hantzsch*¹⁸ findet in der Absorption keine Vorbande²¹. Hingegen zeigt das Xanthogensäureanhydrid C₂H₅—O—CS—S—CS—O—C₂H₅ nach *Hantzsch*²² (Abb. 3, Kurve 6) wieder eine schwach nach rot verschobene und stark erhöhte Vorbande (wohl auch durch die „Konjugation“).

Durch den an das folgende S-Atom gebundenen Rest (H, Me, R) wird die Vorbande in ihrer Absorption beeinflußt. Als freie Säure zeigt sie z. B. die niedrigste, in starker Lauge die stärkste Absorption (siehe auch S. 55).

Schließlich kann noch das weitere Ansteigen der Absorption des Xanthogendisulfids ab 3600 mm⁻¹ der vorhandenen —S—S-Bindung zugeschrieben werden, die bei etwa 4000 mm⁻¹ absorbiert¹².

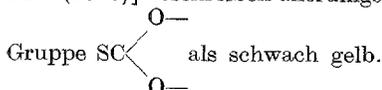
Präparate (Ausgangsstoffe und Modellkörper).

Die Alkohole waren sämtlich analysenreine Substanzen von Merck, Schering bzw. Mallinckrodt. Stearylalkohol wurde lebenswürdigerweise von der Cyclo-Chemicals-Ltd., London, zur Verfügung gestellt. Der Glykol-äther war ein technisches Produkt und wurde durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt. Die Propylen- bzw. Butylenglykole stammten aus dem Forschungslabor der I. G.

Der α -Monomethylglycerinäther wurde nach einer Vorschrift von *Grün* und *Bockisch*²³ durch Umsetzen des α -Monochlorhydrins mit Natriumalkoholat in Methylalkohol dargestellt. Das α -Monochlorhydrin wurde nach

²⁰ *H. Debus*, Liebigs Ann. Chem. **75**, 121 (1850).

²¹ *J. E. Purvis*, *H. O. Jones* und *H. S. Tasker* [J. chem. Soc. London **97**, 2287 (1910)] beschreiben allerdings auch Verbindungen mit der chromophoren



²² *A. Hantzsch* und *E. Scharf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3570 (1913).

²³ *A. Grün* und *F. Bockisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3465 (1909).

einer Patentschrift²⁴ aus 81 g reinem, bidestilliertem Glycerin, 90 ccm HCl der Dichte 1,195 und 16 ccm Eisessig beim 10stündigen Erhitzen am Wasserbad mit aufgesetztem Rohr erhalten.

Xanthogendisulfid (Dixanthogen) wurde durch Versetzen von 8 g Kaliumxanthogenat und 4 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unterhalb 4° C mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure gemäß den Angaben von *Cambron*¹⁶ dargestellt.

Kalium-S-thiolkohlensäure-O-äthylester wurde durch Einleiten von COS (aus KCNS und Schwefelsäure) in konz. alkohol. KOH bei tiefer Temperatur erhalten.

Alle Substanzen wurden zur Aufnahme wiederholt unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Zusammenfassung.

Es wurden 10 Xanthogenate rein dargestellt und die Bildungsbedingungen der Xanthogenate beim Eintragen von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, versetzt mit gepulvertem Kaliumhydroxyd, an 16 Beispielen untersucht. Bei den einwertigen Alkoholen sinkt die Reaktionsbereitschaft im Sinne der Veresterungsregel von *Menschutkin* und *Schwab* in der Reihenfolge: primär, sekundär und tertiär. Während die Reaktion zwischen primären und sekundären Alkoholen nur schwach differenziert ist, besteht ein großer Unterschied in der Reaktion tertiärer Alkohole, die unter diesen Bedingungen nicht reagierten.

Mehrwertige Alkohole reagierten ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig; erst bei der 1,4-Stellung primärer OH-Gruppen trat wieder relativ leicht die Reaktion ein. Sofort vollzog sich — wenngleich mit Nebenprodukten wie bei den sekundären Alkoholen — die Reaktion, wenn eine Hydroxylgruppe veräthert war, und zwar sowohl beim Monoäther des Äthylenglykols als auch des Glycerins (nicht hingegen beim Diäthylenglykol).

Nachdem die Mehrzahl der gebildeten Xanthogenate spektral nachgewiesen und analysiert wurde, reichte das Material nach entsprechender Erweiterung aus, um auch eine Zuordnung der Banden zu den einzelnen Bindungen zu treffen.

Die langwellige Vorbande kann als ein verbotener Übergang des C=S-Chromophors aufgefaßt werden. Die Hauptbande ist dem C=S-Chromophor und die kurzwellige, bei etwa 4420 mm⁻¹ noch vermessene Bande der Bindung $\text{—}\overline{\text{S}}\text{—}$ bzw. $\text{—}\overline{\text{S}}^{(-)}\text{—Me.}^{(+)}$ zuzuordnen.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Dr. O. *Kratky* für Anregung und Förderung vorliegender Arbeit. Besonderer Dank gebührt ferner der Zellwolle Lenzing AG. und der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, durch deren Unterstützung diese Arbeit durchgeführt werden konnte.

²⁴ C. F. *Boehringer & Söhne*, Patent Kl. 12, Nr. 197 308 vom 20. Nov. 1906. (Vgl. Chem. Zbl. 1908 I, 1655.)

²⁵ H. *Schwedler*, Dissertation Leipzig (1927).

²⁶ H. v. *Halban*, A. *Mackert* und W. *Ott*, Z. Elektrochem. 29, 445 (1923).