genügen meiner Erfahrung nach bereits 2 Grm. Alsdann wurde die Masse eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zugabe von 10 Ccm. heissen Wassers und gutem Durchrühren weitere $2\frac{1}{2}$ Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade belassen.

Endlich ward gewogen, das Produkt verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Condensationswasserstoffe dar.

Es wurden erhalten a) — mit Aluminiumbromid allein — 4,55 Grm., entsprechend ca. $32\frac{1}{2}\%$ vom Gewicht des angewendeten Gemenges von Benzol und Chloroform; bei b) — mit Aluminiumbromid und Sand — 4,65 Grm., entsprechend ungefähr $33,2\%$; endlich bei c) — mit Aluminiumbromid und Kieselguhr — 6,16 Grm., entsprechend ca. $44,0\%$.

Wenn auch die Genauigkeit dieser Methode der vorhergehenden Bestimmung des salzsauren Flavanylins nachsteht, so ist dieselbe dennoch zur Vergleichung des Condensationswerthes brauchbar.

Ueber Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid;

von

A. Deninger.

Die theoretische Bedeutung, welche das Bestehen oder Nichtbestehen des Kohlenmonosulfides, dieser Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffes mit Schwefel, hat, veranlasste den Verfasser seit 5 Jahren Versuche zur Darstellung dieser Verbindung zu unternehmen. Die vielen Versuche, welche gar kein Resultat gaben, sollen hier nicht berührt werden.

Schwefelnatrium und Chloroform wurden nach folgender Gleichung zur Wechselwirkung gebracht:

In Glasröhren wurde das Schwefelnatrium (nach der Methode von Bunsen dargestellt und im Tiegel bis zum Schmelzen

erhitzt) und Chloroform im Ueberschuss auf 180° erhitzt. Die Röhren wurden vorher an der Saugpumpe luftleer gemacht, was durch das Verdampfen des Chloroforms sehr erleichtert wurde. Beim Oeffnen derselben entströmte ein Gasgemenge, das Schwefelwasserstoff und etwas Salzsäure enthielt, ausserdem aber ein Gas, das von verdünnter, wässriger Natronlauge nicht oder nur langsam aufgenommen wurde. Dieses Gas brannte unter Bildung von Schwefeldioxyd. Das Schwefelnatrium ist aber nie rein zu erhalten und zieht ausserdem (beim Pulvern) sehr rasch Wasser an; es wurde deshalb dieser Weg verlassen. Immerhin kann dies Verfahren, wenn die Eigenschaften des Kohlenmonosulfides erst genauer erforscht sind, vielleicht dazu dienen, diese Verbindung im Grossen darzustellen.

Schwefelsilber und Jodoform liessen ein reineres Gas erwarten. Die Umsetzungs-Gleichung sollte der obigen entsprechend sein:

Die Röhren wurden mittelst der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt, dann zugeschmolzen und erhitzt. Hier wurde nach dem Reinigen mit wässriger Natronlauge wieder ein schwefelhaltiges Gas erhalten. Eine unvollständig gebliebene Analyse lieferte Werthe, die auf ein Gas: CS hinwiesen. Bei einer anderen wurde die Explosions-Pipette zertrümmert und eine dritte gab so abweichende Resultate, dass auch diese Versuche fallen gelassen wurden. Es konnte nicht ermittelt werden, warum bei scheinbar ganz gleich angestellten Versuchen der Verlauf der Reaction ein so sehr verschiedener war. Weder absoluter Ausschluss von Wasser, noch Hinzugabe desselben änderten etwas an dem Verlaufe.

Bekannt ist, dass ein rother Körper entsteht, wenn Natrium auf Kohlendisulfid einwirkt. Dieser Körper wird als ein polymeres CS angesprochen. Bringt man Natrium und Schwefelkohlenstoff zusammen, so überzieht sich ziemlich rasch das Metall mit einer grau-weissen Schicht. Erst später tritt an den Stellen des Natriums, die aus dem Schwefelkohlenstoffe herausragen, Rothfärbung ein. Leitet man einen Strom von Wasserstoff über das Natrium, so tritt wenigstens innerhalb kürzerer Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) die Färbung nicht auf. Der weisse

Ueberzug, wohl Schwefelnatrium, verhindert die weitere Einwirkung des Natriums auf den Schwefelkohlenstoff. Darum wurde ein sauerstofffreies Lösungsmittel für diesen Ueberzug gesucht und im Anilin gefunden.

Bringt man feingeschnittenes Natrium (15 Grm.) in trocknes Anilin (125 Ccm.) und giesst hierzu 150 Ccm. Schwefelkohlenstoff, so bleibt das Natrium blank, und es findet fortwährend eine schwache Gasentwicklung statt. Schüttelt man das Kölbchen, das aus zu erwähnenden Gründen gross genommen werden muss (für obige Mengen ca. 500 Ccm. fassend), so steigt die vorgelegte Flüssigkeit zurück. Das entstehende Gas wird heftig vom Anilin absorbirt (wenigstens in den ersten Stunden der Entwicklung) und muss deshalb das Natrium sämmtlich auf der Oberfläche schwimmen. Leitet man Kohlen-säure durch das Kölbchen, lässt die Gase durch wässrige Natronlauge, Röhren mit Gummi und eine Waschflasche mit Triäthylphosphin gehen und fängt über Natronlauge auf, so erhält man wieder ein mit blauer Farbe leicht brennendes Gas, das beim Verbrennen schweflige Säure und Wasser bildet. Von dem so gereinigten Gase wurden wechselnde Mengen über Quecksilber in einer Hempel'schen Bürette aufgefangen und dazu einige (2—3) Ccm. Anilin gebracht.

Die folgenden Zahlen geben das Anfangs-Volum und das Volum nach der Absorption:

97	74	99
60	54	65
37 absorb.	20	34.

Das übrig bleibende Gas brannte bei einigen Versuchen gar nicht mehr, bei anderen ohne Bildung von schwefliger Säure. Letzteres war wahrscheinlich Wasserstoff.

Das obige Gas wurde ferner, nachdem es durch Natronlauge und mit Gummi gefüllte Röhren gegangen war, in Röhren geleitet, die sich in einer Kältemischung befanden. Es verdichtete sich hier eine wasserhelle Flüssigkeit. In das Fractionskölbchen gebracht, verminderte sie sich sehr stark. Erst bei 47°, dem Siedepunkt des Kohlendisulfides, zeigte das Thermometer einen festen Stand. Ueberhaupt ist der Schwefelkohlenstoff höchst störend. Nicht immer konnte Triäthylphosphin

zur Reinigung angewandt werden und dann ging CS_2 jedesmal mit durch alle Röhren, besonders wenn statt Kohlensäure Wasserstoff zum Fortleiten des Gases angewandt wurde. Namentlich zeigte sich dies, als nach dem Reinigen durch Natronlauge und Gummi das mit Wasserstoff transportirte Gas in alkoholische Kalilauge geleitet wurde. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand mit Bromäthyl in Glasröhren erhitzt. Der zugleich entstandene Xanthogensäure-Aethylester störte die Untersuchung. Es scheint, dass ausserdem der sehr niedrig siedende Aether der Thioameisensäure HCSOC_2H_5 entstanden war.

Schliesslich wurde versucht, durch Zersetzung von Thioformanilid zum Ziele zu gelangen. Der Zersetzung des Formanilids durch Benzoylchlorid entsprechend, sollte die des Thioformanilids im Sinne der Gleichung verlaufen:

Das Thioformanilid wurde nach Hofmann aus Formanilid und Schwefelphosphor dargestellt. Doch verliefen auch diese Versuche nicht befriedigend. Der Verfasser wird nach so vielen Bemühungen diese Versuche nicht fortsetzen.

So viel scheint man aber annehmen zu können, dass Kohlenmonosulfid eine niedrig siedende Flüssigkeit ist, die angenehm nach Kohlendisulfid riecht, leicht brennt und von Alkohol und Anilin äusserst heftig verschluckt wird.

Dresden, organ. chem. Laboratorium der techn. Hochschule, December 1894.