

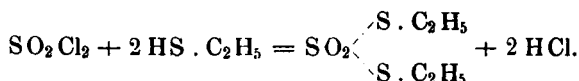
reagiren und dass bei der Oxydation von Phenylhydrazin in alkalischer Lösung (mittels der Fehling'schen Lösung) in geringer Menge Anilin gebildet wird: $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 + \text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (E. Fischer, Ann. chem. Pharm. 190, 102). Es ist daher die Stickstoffbestimmung in den Salzen bei Gegenwart von freier Säure auszuführen.

620. E. Courant und V. v. Richter: Zur Darstellung der Alkyldisulfide.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, welche zu einer neuen Darstellungsweise der Alkyldisulfide führten, wurden ursprünglich in der Absicht unternommen, zu der noch nicht bekannten Dithioschwefelsäure zu gelangen. Die Auffassung der unterschwefligen Säure als Thioschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, lässt die Existenz einer Dithio-

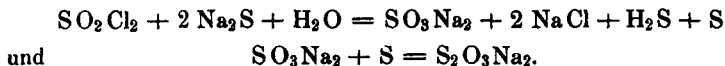
schwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$, resp. ihrer Salze oder Ester möglich erscheinen. Ein Weg zu deren Darstellung bot sich in der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Sulfide dar, obgleich die Aussichten hierbei nur geringe waren, da das Sulfurylchlorid bei seinen meisten Reactionen in Chlor und schweflige Säure zerfällt. Immerhin war es angezeigt, Versuche in dieser Richtung anzustellen, zumal da aus Sulfurylchlorid mit Alkoholen, nach Behrend, Chlorsulfonsäureester und Schwefelsäureester gebildet werden. Es war daher möglich, dass z. B. mit Mercaptanen Ester der Dithioschwefelsäure entstehen würden:



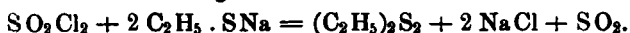
Zunächst sei hier angeführt, dass von den verschiedenen Darstellungsweisen des Sulfurylchlorides das Verfahren von H. Schulze (Journ. f. pract. Chem. Bd. 24, pag. 168), bestehend im Zusammenleiten von Chlor und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Kampher, als besonders geeignet befunden wurde. Man gewinnt so leicht und schnell grössere Mengen von Sulfurylchlorid. Ferner ist hervorzuheben, dass das Sulfurylchlorid durchaus nicht so leicht mit Wasser reagirt, wie wohl meistens angenommen wird. Diese Einwirkung findet bei

gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam statt, so dass Reactionen mit Sulfurylchlorid ebenso wohl in wässrigen Lösungen, als bei Abwesenheit von Wasser ausgeführt werden können.

Wir versuchten zunächst die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefelnatrium in wässriger Lösung, indem wir ersteres aus einem Scheidetrichter tropfenweise zu der Schwefelnatriumlösung fügten. Auf 2 Moleküle Schwefelnatrium wurde 1 Molekül Sulfurylchlorid angewandt, gemäss der Gleichung $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{S} = \text{SO}_2(\text{SNa})_2 + 2\text{NaCl}$. Die Reaction erfolgt sehr heftig; jeder Tropfen setzt sich rasch um und löst sich auf. Hierbei findet Schwefelabscheidung statt und tritt Schwefelwasserstoff auf, der später gasförmig entweicht. Die gleichen Erscheinungen werden bis zu Ende der Reaction wahrgenommen, d. h. bis die ganze Menge des Sulfurylchlorids verbraucht ist; die Lösung wird alsdann sauer. Der in grosser Menge ausgeschiedene Schwefel wurde dann abfiltrirt, die Lösung eingedampft und krystallisirt. Es resultirten Krystalle von unterschwefligsaurem Natron und von Chlornatrium; in der Mutterlauge wurde noch schwefligsaures Natron nachgewiesen und in Krystallen abgeschieden. Die Reaction zwischen Schwefelnatrium und Sulfurylchlorid verläuft demnach wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

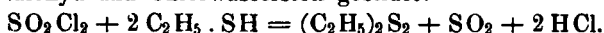


Aussichtsvoller erschien die Reaction mit Mercaptan oder Natriummercaptid. Das Mercaptan (2 Mol.) wurde in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und das Sulfurylchlorid tropfenweise zu der Lösung hinzugefügt. Schon die ersten Tropfen bewirken eine sehr heftige Reaction. Das Sulfurylchlorid löst sich sogleich auf und an seiner Stelle erscheint eine leichte, ölige Flüssigkeit, die auf der Lösung schwimmt. Zugleich entwickelt sich augenscheinlich ein Gas, das anfangs von der wässrigen Lösung absorbirt wird. Bei weiterem Zusatz von Sulfurylchlorid nimmt das aufschwimmende Oel beständig zu, und das entstehende Gas entweicht als solches und wurde als reines Schwefeldioxyd erwiesen. Nach Beendigung der Reaction wurde das in beträchtlicher Menge aufschwimmende ölige Product abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Es siedete sogleich ganz constant bei 151° und stellte eine wasserhelle, bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, von knoblauchartigem Geruch. Diese Eigenschaften, wie auch die Elementaranalyse, erwiesen den Körper als Aethyldisulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung



Die Ausbeute wurde mehrere Male fast genau der theoretischen entsprechend gefunden.

In ganz analoger Weise wie auf Natriummercaptopid findet die Einwirkung von Sulfurylchlorid auch auf freies Mercaptan in wässriger Lösung statt. Auch hierbei ist die Einwirkung eine sehr heftige, und es wird Aethyldisulfid in nahezu theoretischer Menge, neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff gebildet:



Wenn mithin das ursprüngliche Ziel dieser Versuche, die Darstellung der Dithioschwefelsäure, nicht erreicht wurde, so haben dieselben zu einem Verfahren zur Darstellung der Alkyldisulfide geführt, das einfacher und ergiebiger ist, als die bekannten.

621. W. Will und H. Leymann: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Eingegangen am 3. December.)

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 9. November.)

Bei allen seither zur Aufklärung der Natur des Cochenillefarbstoffs unternommenen Untersuchungen hat sich stets ein Uebelstand bemerkbar gemacht. Trotz zahlreicher Bemühungen ist es noch nicht gelungen, aus diesem technisch, wie historisch so interessanten Körper krystallisirte oder auch nur mit Sicherheit rein darstellbare Derivate zu gewinnen, von welchen sich annehmen liess, dass sie noch in näherer Beziehung zur Muttersubstanz stünden. Auch ist man über die empirische Zusammensetzung des reinen Farbstoffs noch nicht völlig im Klaren. Die verschiedenen Analysen der Carminsäure von Schaller¹⁾, Warren de la Rue²⁾, Schützenberger³⁾, Hlasiwetz und Grabowski⁴⁾ stimmen nicht untereinander, und auch die Angaben von Hlasiwetz und Grabowski, wonach die Carminsäure ein Glukosid ist, welches in Zucker und Carminroth gespalten werden kann, und wonach diesem letzteren Spaltungsproduct die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$ zukommt, bedürfen wohl noch einer sicheren Bestätigung. Dazu ist es nöthig, entweder den Farbstoff selbst in einem Zustand zu isoliren, der unzweifelhafte Garantien für die

¹⁾ Ztschr. f. Chem. 1865, 140. Jahresber. f. Chem. 1864, 460.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

³⁾ Jahresb. f. Chem. 1858, 462.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 329.