

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
28. Band, 1. Heft.  
~~~~~

**Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium  
des Prof. Naumann zu Gießen.**

## **Über die Einwirkung von Schwefel auf Glycerin.**

Von C. H. Keutgen.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Wird Schwefel mit Glycerin erhitzt, so schmilzt bei 120° der Schwefel, bei 290 bis 300° tritt eine Einwirkung ein. Unter teilweiser Verkohlung und heftigem Aufschäumen entwickeln sich in reichlicher Menge Gase. Es ist ratsam, eine eiserne Retorte zu benutzen, da in Folge der heftigen Reaktion und der Verkohlung die Glasgefäße leicht springen. Die sich entwickelnden Gase bestehen aus:

Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Äthylen.

Das Äthylen wurde nachgewiesen, indem ich die Gase, behufs Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, durch eine Lösung von Bleiacetat und durch Kalilauge führte und dann durch abgekühltes Brom. Es entstand so Äthylenbromid, welches ich durch den Siedepunkt 131° und durch Brombestimmung nach Zersetzung durch glühenden Ätzkalk näher erkannte.

0,314 g Äthylenbromid gaben 0,628 g Silberbromid oder 0,2672 g Brom.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4Br_2$ :
Brom 85,07 Proz.	85,1 Proz.

Während bei obiger Reaktion die Gase entweichen, destillieren zu gleicher Zeit folgende Körper über: unzersetztes Glycerin, Wasser und Schwefel, sowie eine dicke, ölige, zähe Flüssigkeit, die sich mit dem Schwefel auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Da bei der

Reaktion eine bedeutende Hitze entwickelt wird, setzte ich auf die Vorlage einen Rückflusskühler, damit sich nicht das Allylmercaptan, welches sich, wie sogleich weiter ausgeführt werden wird, bei der Reaktion bildet, verflüchtige. Das gesamte in der Vorlage angesammelte Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther sodann, nachdem das braune Öl sich in ihm gelöst hatte, von dem Schwefel, dem Wasser und dem Glycerin mittels eines Scheidetrichters getrennt. Nachdem aller Äther auf dem Wasserbade abgedampft war, ging beim Destillieren unter Luftabschluß, damit der Rückstand sich nicht unter Verharzung zersetzte, zwischen 80° bis 95° ein ätherisches, stechend riechendes Öl über, das sich nach mehrfacher Fraktionierung als das bei 90° siedende Allylmercaptan<sup>1</sup> erwies. Der Schwefelgehalt wurde nach der Carius'schen Methode bestimmt.

0,3121 g Allylmercaptan gaben 0,959 g Baryumsulfat oder 0,136 g Schwefel.‡

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5(SH)$ :
Schwefel 43,57 Proz.	43,24 Proz.

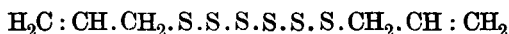
Ist aller Äther und das Allylmercaptan vollständig abdestilliert, so krystallisiert, nach dem Erkalten, aus dem Rückstande ein Gemenge von Schwefel und rötlich-braunen Krystallen aus. Um den Schwefel zu entfernen und den Körper rein zu erhalten, wurde folgendes Verfahren angewandt: Das Krystallgemenge wurde sorgfältig mit Filtrierpapier getrocknet, um soweit als möglich jede anhaftende Flüssigkeit zu beseitigen. Darauf wurden die Krystalle mit kaltem Alkohol von 90 Proz. behandelt, bis der braunrote Körper gelöst war, der Alkohol abgedampft, und diese Operation so lange wiederholt, bis beim Erkalten kein Schwefel mehr ausgeschieden wurde. Ein anderes zweckmäßigeres Verfahren ist folgendes: Man löst das Krystallgemenge in möglichst wenig siedendem Alkohol, wobei auch Schwefel in Lösung geht, filtriert, läßt erkalten, damit sich der Schwefel ausscheide, fällt aus der abfiltrierten Lösung den Körper mit Wasser aus und krystallisiert ihn schließlic nochmals aus Alkohol um. Man thut wohl, die Krystalle sofort nach ihrem Ausscheiden zwischen Filtrierpapier zu trocknen, da dieselben sonst sehr leicht verharzen.

<sup>1</sup> Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 102, p. 292.

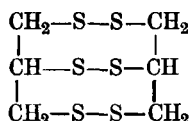
Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
Schwefel	70,1 Proz.	70,04 Proz.	69,81 Proz.	69,98 Proz.
Kohlenstoff	26,51 „	26,12 „	26,01 „	26,21 „
Wasserstoff	3,59 „	3,60 „	3,61 „	3,60 „

Diesen Resultaten entspricht die Formel  $C_3H_5S_3$ . Es war nun die Frage, ob dieser Körper eine Allylverbindung sei etwa von der Struktur



oder aber ob er eine Gycerylverbindung sei von der Struktur



Dafs der fragliche Körper  $C_3H_5S_3$  eine Allylverbindung ist, bewies ich dadurch, dafs durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zinn und Salzsäure) Allylsulfid  $(C_3H_5)_2S^1$  und in geringer Menge Allylmercaptan gebildet werden, unter gleichzeitigem Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zinn und Salzsäure) bilden die beiden entstehenden Verbindungen, Allylmercaptan und Allylsulfid, mit dem Zinnchlorür einen Niederschlag, wahrscheinlich Verbindungen, welche den Platinverbindungen der Thioalkohole und Thioäther analog sind. Aus diesen Verbindungen fällte ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und destillierte das Allylmercaptan und das Allylsulfid mit Wasserdampf über. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurden beide getrennt und der Siedepunkt des Sulfides bei  $140^\circ$ , der des Mercaptans bei  $90^\circ$  gefunden. Ferner wurde der Schwefelgehalt nach der Carius'schen Methode bestimmt:

#### I. Allylmercaptan:

0,4592 g  $C_3H_5(SH)$  gaben 1,4445 g Baryumsulfat oder 0,1983 g Schwefel.

Gefunden:                      Berechnet für  $C_3H_5(SH)$ :

Schwefel 43,24 Proz.                      43,18 Proz.

<sup>1</sup> Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 102, p. 291.

## II. Allylsulfid:

0,3214 g  $(C_3H_5)_2S$  gaben 0,6564 g Baryumsulfat oder 0,0901 g Schwefel.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5)_2S$ :
Schwefel 28,13 Proz.	28,07 Proz.

Enthielte der fragliche Körper das Radikal Glyceryl  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ , so würde bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande die Bildung von Glycerylsulhydraten<sup>1</sup> zu erwarten gewesen sein.

Ein fernerer Beweis, daß der Körper eine Allylverbindung ist, wurde dadurch erbracht, daß durch die Behandlung mit Salpetersäure aus demselben ein Körper gebildet wurde, welcher der Formel  $(C_3H_5)_2SO$  entspricht, und der unter der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zink und Schwefelsäure) Allylsulfid  $(C_3H_5)_2S$  gab, ebenso wie aus allen Alkylsulfoxyden bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande die entsprechenden Alkylsulfide gebildet werden.<sup>2</sup>

Zur Oxydation des Diallylhexasulfides wurde dasselbe in einen gut gekühlten, mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und mit langsam, tropfenweise zufließender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 behandelt. Gebraucht man konzentriertere Salpetersäure und wird nicht stark gekühlt, so werden Oxalsäure und Schwefelsäure gebildet. Es trat eine heftige Reaktion ein, unter Entwicklung roter Dämpfe, während zugleich Schwefel ausgeschieden wurde. Gegen Ende der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr aufstiegen. Hierauf löste ich den Inhalt des Kolbens in heißem Wasser und neutralisierte die Salpetersäure und die Schwefelsäure, von denen letztere durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den ausgeschiedenen Schwefel entstanden war, mit Baryumcarbonat, filtrierte heiß und dampfte auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung von dem ungelösten Baryumnitrat abfiltriert und der Alkohol abgedampft. So wurde eine dicke, syrupartige Flüssigkeit erhalten, welche sich durch Analyse als Allylsulfoxyd erwies:

<sup>1</sup> Carius, Annalen d. Chemie u. Pharm. 124, p. 221. u. Annalen d. Chemie u. Pharm. 122, p. 71.

<sup>2</sup> Saytzeff, Annalen d. Chemie u. Pharm. 143, p. 50.

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $(C_3H_5)_2SO$
Kohlenstoff	55,29 Proz.	55,18 Proz.	55,38 Proz.
Wasserstoff	7,80 „	7,82 „	7,69 „
Schwefel	24,58 „	24,75 „	24,61 „
Sauerstoff	— „	— „	12,32 „

Das Allylsulfoxyd ist eine gelbe, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich braun färbt, unter 0° zu einer amorphen Masse erstarrt und in Alkohol und heissem Wasser löslich ist. Das Allylsulfoxyd ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf dasselbe wurde Allylsulfid gebildet.

Durch vorbeschriebene Umsetzungen dürfte demnach nachgewiesen sein, daß der fragliche braunrote Körper ein Diallylhexasulfid ist.

Das Diallylhexasulfid schmilzt bei 75,5° und fängt bei 180° an sich zu verflüchtigen, jedoch nicht ohne teilweise Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol und nur spurenweise in Wasser. Aus den Lösungen in Alkohol und Äther wird es durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt. Das Diallylhexasulfid bildet rötlich-braune rhombische Prismen, die sich an der Luft allmählich dunkler färben. Es besitzt einen durchdringenden, widerlichen Geruch.

Körper, die fast denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel haben wie das Diallylhexasulfid, wurden schon von Girard, Hofmann, Husemann und Cahours erhalten. Es sind dies das Trimethylensulfid  $C_3H_6S_3 = (CH_2S)_3$ ,<sup>1</sup> der Dimethylester der Trithiokohlensäure  $C_3H_6S_3 = CS_3(CH_3)_2$ ,<sup>2</sup> und der Äthylenester der Trithiokohlensäure  $C_3H_4S_3 = CS_3(C_2H_4)$ .<sup>3</sup>

Das Trimethylensulfid ist ein in quadratischen Prismen krystallisierender Körper, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther. In Salzsäure löst es sich beim Erhitzen in beträchtlicher Menge und wird beim Erkalten wieder ausgeschieden. Das Diallylhexasulfid ist in Salzsäure unlöslich, wird dagegen nach längerem Kochen unter Schwefelausscheidung zersetzt. Das Trimethylensulfid schmilzt über 200°.

<sup>1</sup> Girard, Annalen d. Chemie u. Pharm. 100, p. 306; Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1, p. 176; Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 126, p. 294.

<sup>2</sup> Cahours, Berz. Jahresber. 27, p. 548.

<sup>3</sup> Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 123, p. 83.

Der Trithiokohlensäuredimethylester  $\text{CS}_3(\text{CH}_3)_2$  ist eine Flüssigkeit, die bei 204 bis 205° siedet.

Der Trithiokohlensäureäthylenester  $\text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  krystallisiert in grossen goldgelben rhombischen Prismen, die bei 39,5° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich.

Sonach sind diese Verbindungen von dem erhaltenen und untersuchten Diallylhexasulfid völlig verschieden.

Die alkoholische Lösung des Diallylhexasulfides gab mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung einen amorphen gelben Niederschlag von  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6(\text{HgCl}_2)_2$ . Den Chlorgehalt bestimmte ich, indem ich den Niederschlag mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzte, mit Silbernitrat ausfällte und als Chlorsilber abwog.

0,3512 g der Verbindung gaben 0,2465 g Chlorsilber oder 17,29 Proz. Chlor, während sich für  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6(\text{HgCl}_2)_2$  17,40 Proz. Chlor berechnen.

Mit alkoholischer Platinchloridlösung gab das Diallylhexasulfid einen rötlichen Niederschlag von  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6\text{PtCl}_4$ . Das Chlor bestimmte ich wie oben.

0,3122 g der Verbindung gaben 0,3153 g Chlorsilber oder 25,03 Proz. Chlor, während sich für  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6\text{PtCl}_4$  24,89 Proz. Chlor berechnen.

Das Platin wurde durch Glühen der abgewogenen Substanz und Wägen des Rückstandes bestimmt.

0,4104 g der Verbindung gaben 0,1395 g Platin oder 33,92 Proz., während sich für  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6\text{PtCl}_4$  34,11 Proz. Platin berechnen.

Das Quecksilber- und das Platindoppelsalz sind amorphe Körper, in Äther und Wasser unlöslich, nur spärlich löslich in Alkohol.

Der nach dem Abdestillieren des Äthers und des Allylmercaptans erhaltene Rückstand bildet nach dem Auskrystallisieren des Diallylhexasulfides eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen über 110° unter lebhaftem Aufschäumen, Verkohlung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei raschem Steigen der Temperatur zersetzt, selbst beim Erhitzen im luftleeren Raum. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert der Rückstand Oxalsäure und Schwefelsäure.

Bezüglich der Einwirkung des Schwefels auf Glycerin seien noch folgende Beobachtungen mitgeteilt: Beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Glycerin in geschlossenen Röhren auf 200° war nach dreissig Stunden keine Reaktion eingetreten. Desgleichen trat beim

Erhitzen auf 285° keine Einwirkung ein. Erst als bis auf 285 bis 300° erhitzt wurde, trat dieselbe Reaktion ein wie bei Luftzutritt. Reines Glycerin konnte im geschlossenen Rohre bis über 360° erhitzt werden, ohne daß irgend welche Zersetzung bemerklich wurde.

Die zahlreichen, bei der Einwirkung des Schwefels auf Glycerin entstehenden Produkte — Wasser, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Allylhydrosulfid und Diallylhexasulfid — lassen eine glatte Umsetzungsgleichung nicht zu, sondern beweisen, daß die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf Glycerin sehr verwickelter Natur sind. Die nach Beginn der Einwirkung eintretende Temperaturerhöhung ist so stark, daß die hierdurch entstehenden Zersetzungsprodukte des Glycerins sich wohl ebenfalls der Einwirkung des Schwefels darbieten möchten.

---

## Notiz über Papaver Rhöas.

Von O. Hesse.

(Eingegangen den 7. XII. 1889.)

Vor einiger Zeit berichtete E. Dieterich<sup>1</sup> in seinen Annalen über den Morphingehalt der Flores Rhöados und will denselben in dem wässerigen und weingeistigen Extrakt, welches Dieterich aus diesen Mohnblumenblättern darstellte, zu 0,7 resp. 0,17 Proz. bestimmt haben. Die Abscheidung dieses für Morphin gehaltenen Alkaloids bewerkstelligte Dieterich in der Weise, daß er 5 g des fraglichen Extraktes nach dem Verdünnen mit Wasser mit 3 ccm Ammoniak mischte und, da sich kein „Narkotin“ abschied, sofort mit 10,0 Essigäther schüttelte. Nach 48 Stunden wurden die Krystalle, welche sich inzwischen abgeschieden hatten, gesammelt; ausserdem konnten noch kleine Mengen „Morphin“ aus dem basischen Filtrat mittels Chloroform erhalten werden.

Früher begegnete man allerdings vielfach der Annahme, daß fragile Blumenblätter Morphin enthielten. Wenn ich mich jedoch recht erinnere, so war es Atkinson, welcher im vorigen Decennium dieser Annahme in einer der Sitzungen der britischen pharmaceutischen Gesell-

---

<sup>1</sup> Pharm. Zeit. f. Russland 27, p. 269.