

mir nicht schwer, festzustellen, dass das durch kochendes Wasser abgeschiedene Arsensulfid Zweifach-Schwefelarsen ist. Uebrigens konnte ich dies Resultat vorhersehen, da das Zweifach-Schwefelarsen das flüchtigste von allen Arsensulfiden ist.

Die Darstellung des unächten Anripigments ist von Héron de Villefosse genau angegeben. Ich kann bestätigen, dass die von ihm angegebenen Gewichtsmengen sehr gute Resultate liefern. Diese Angaben waren öfter angezweifelt; man fand die Menge des Schwefels zu gering, da man von der falschen Ansicht ausging, dass das Product als Triarsensulfid zu betrachten sei. Wir wissen jetzt, dass das auf trockenem Wege gewonnene Dreifach-Schwefelarsen ihm weder äusserlich noch in seiner Zusammensetzung gleicht.

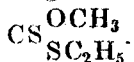
Ueber gemischte Aether der Xanthogensäure;

von

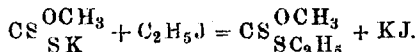
F. Salomon.

Um in der Kenntniss über die Aether der Sulfokohlensäuren einen gewissen Abschluss zu erlangen, schien es mir wünschenswerth, auch die gemischten Aether derselben einer Untersuchung zu unterziehen, und habe ich zu diesem Zweck in Gemeinschaft mit Herrn Manitz die Methyläthyläther und den Dimethyläther der Xanthogensäure dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Schon früher (Dies. Journ. 7, 250) habe ich darauf hingewiesen, dass je nach der Stellung des Methyls am S, oder O, zwei gemischte Aether der Xanthogensäure denkbar sind, welchen die Formeln $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ entsprechen würden. E. Mylius, (Ber. Berl. chem. Ges. 6, 312) hat ähnliche Verbindungen schon beschrieben.

I. Darstellung und Eigenschaften des Aethers

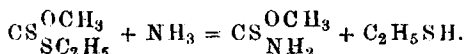


Behandelt man methylxanthogensaures Kali mit Jodäthyl oder Bromäthyl, so erhält man das Sulfocarbonyloxymethylsulfäthyl, entsprechend folgender Gleichung:



Nach der Fällung mit Wasser und wiederholtem Fractioniren zeigt sich der Körper als eine dem gewöhnlichen Xanthogensäureäther in Farbe und Geruch sehr ähnliche Flüssigkeit von 184° Siedepunkt und 1,12 spec. Gewicht bei 18°.

Mit Ammoniak in weingeistiger Lösung behandelt, zerfällt der Aether in Methylxanthogenamid und Mercaptan:



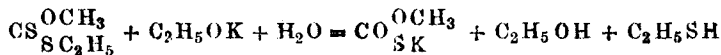
Das Methylxanthogenamid ist der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von Letzterer durch den Schmelzpunkt, welcher bei 43° liegt, während das gewöhnliche Xanthogenamid schon bei 38° schmilzt.

Stickstoffbestimmung.

0,3065 Grm. Substanz gaben 39,38 Cc. N., entspr. 0,0494 Grm. N = 16,1 p C. N.

Die Formel $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ verlangt 15,5 p.C.

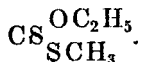
In ganz anderer, als der erwarteten Weise, verlief die Einwirkung von Kaliumäthylat auf den Aether. Bekanntlich entsteht bei Einwirkung dieses Körpers auf den gewöhnlichen Xanthogensäureäther das Salz $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$, es war also anzunehmen, dass hier das Salz $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ resultiren würde, gemäss der Gleichung:



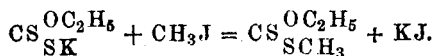
Führt man den Versuch aus, indem man dem mit Alkohol verdünnten Aether etwa das doppelte Volumen Kaliumalkoholat hinzumischt, so scheidet sich allerdings sehr bald ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz aus; die Kaliumbestimmung desselben ergab jedoch nur 27,2 p.C., während die Formel $\text{CO}_{\text{SK}}^{\text{OCH}_3} = 30,0$ p.C. verlangt.

Die Umsetzung war also in anderer Weise verlaufen, und da die Zahl 27,2 p.C. auf das Salz $\text{CO}_{\text{SK}}^{\text{OC}_2\text{H}_5}$ deutet, dessen Formel 27,1 p.C. K verlangt, so habe ich den Grund dieser Umsetzung untersucht und werde weiter unten näher auf diese Erscheinung eingehen.

II. Darstellung und Eigenschaften des Aethers



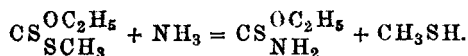
Diese Verbindung erhält man bei Einwirkung von Jodmethyl auf äthylxanthogensaures Kali:



Das durch wiederholte Destillation gereinigte Product, zeigte sich als dem vorher beschriebenen Aether in allen physikalischen Eigenschaften durchaus identisch. Der Siedepunkt lag bei 184°, das specifische Gewicht bei 18° betrug 1,129.

Das chemische Verhalten des Aethers, namentlich gegen Ammoniak, zeigte jedoch untrüglich, dass wirklich eine dem vorhin, S. 115, erwähnten Körper isomere Verbindung vorlag.

Behandelt man den Aether $\text{CS}_{\text{SCH}_3}^{\text{OC}_2\text{H}_5}$ mit Ammoniak in alkoholischer Lösung, so resultiren Xanthogenamid und Methylmercaptan, gemäss der Gleichung:



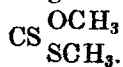
Das entstandene Xanthogenamid schmolz bei 38°.

Die nach der Methode von Varrentrapp-Will angestellte N-bestimmung ergab:

12,9 p.C. N, berechnet für $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} = 13,3 \text{ p.C.}$

Versetzt man den Aether mit Kaliumalkoholat, so resultirt die Verbindung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ entsprechend der Voraussetzung, (gefunden 27,4 p.C., verlangt 27,1 p.C. K), indem zugleich Methylmercaptan auftritt. Chancel (Ann. chim. phys. 1852, Nr. 35) will durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kali und xanthogensaurem Kali einen Aether erhalten haben, welcher mit diesem identisch sein müsste. Seine Angaben über das Verhalten des Aethers sind im Allgemeinen richtig, jedoch gibt er den Siedepunkt etwas zu niedrig, bei 175°, an.

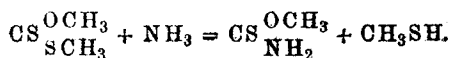
III. Darstellung und Eigenschaften des Aethers



Da über den Siedepunkt, das specifische Gewicht und das Verhalten dieses Aethers bis jetzt noch nichts bekannt war, so schien es wünschenswerth, denselben mit in die Vergleichung zu ziehen.

Man erhält den Dimethyläther bei Behandlung von methylxanthogensaurem Kali mit Jodmethyl¹⁾, als eine schwach gefärbte, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von 167 -- 168° Siedepunkt und 1,176 spec. Gewicht bei 18°.

Mit Ammoniak gibt derselbe Methylxanthogenamid und Methylmercaptan.



Das hier entstandene Methylxanthogenamid zeigte wieder den Schmelzpunkt 43°.

¹⁾ Bei der Darstellung der drei beschriebenen Aether verfährt man genau in derselben Weise, wie früher (dies. Journ. 6, 433) angegeben ist.

Stickstoffbestimmung:

0,3680 Grm. Substanz gaben 47,71 Cc. N. red. =

0,0599 Grm. = 16,2 p.C. N.

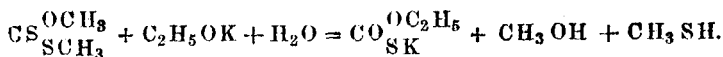
Die Formel $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ verlangt 15,5 p.C. N.

Die Zersetzung des Aethers mit Kaliumalkoholat lieferte ein Salz, welches sich durch die Analyse als $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ erwies, es war also auch hier die schon oben erwähnte Umsetzung eingetreten.

Es mag mir gestattet sein, die Versuche, welche ich angestellt habe, um dieser scheinbaren Anomalie auf den Grund zu kommen, hier darzulegen.

Die beobachteten Zersetzungen der beiden die Gruppe OCH_3 enthaltenden Aether $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$ mit Kaliumäthylat, liessen zunächst vermuthen, dass die Reaction in der Weise vor sich gehe, dass die Gruppe OC_2H_5 , welche in dem Kaliumalkoholat enthalten ist, an Stelle der Gruppe OCH_3 tritt.

Die Reaction verlief demnach wie folgt:



Um dieses zu beweisen, genügte jedoch die oben angeführte Zersetzung der beiden, die Gruppe OCH_3 haltenden Aether nicht, denn das Aethylsalz konnte ja beim Umkrystallisiren aus Alkohol gebildet sein.

Es war daher meine nächste Aufgabe, die Rohproducte, welche bei Behandlung der Körper $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$ und $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ mit Kaliumalkoholat entstanden, zu analysiren.

Analyse des rohen Salzes aus dem Dimethyläther:

0,386 Grm. Substanz gaben 0,236 K_2SO_4 entspr., 27,4 p.C. K.

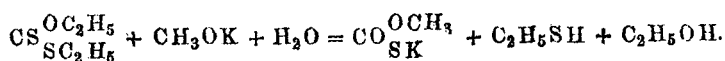
Analyse des rohen Salzes aus dem Aethylmethyläther:

1. 0,251 Grm. Substanz = 0,155 K_2SO_4 = 27,7 p.C. K.

2. 0,1825 „ „ = 0,112 K_2SO_4 = 27,5 „ K.

Die Formel der Aethylverbindung $\text{CO}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SK}}$ verlangt 27,1 und ist somit erwiesen, dass die Zersetzung wirklich in der oben angegebenen Gleichung ihren Ausdruck findet.

Um diese Reaction weiter zu verfolgen, unterwarf ich nun später die Aethyläther $\text{CS}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SC}_2\text{H}_5}$ und $\text{CS}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SCH}_3}$ der Einwirkung von Kaliummethylat, denn es musste ja hier ein ähnlicher Vorgang eintreten:



In der That erhielt ich bei der Behandlung dieser Aether mit Kaliummethylat ein Salz, welches sich schon in den äusseren Eigenschaften von der Verbindung $\text{CO}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SK}}$ unterschied. Der erhaltene Körper bildete büschelförmig vereinigte, mehr glasglänzende Nadeln, während das Salz $\text{CO}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SK}}$ stets in dicht verfilzten, feinen, seideglänzenden Nadeln auftritt.

Kaliumbestimmung des rohen Salzes aus dem Aether $\text{CS}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SC}_2\text{H}_5}$:

1. 0,323 Grm. Substanz gaben 0,220 Grm. K_2SO_4 , entspr. 30,5 p.C. K.
2. 0,573 „ „ „ 0,377 „ „ „ 29,6 „ K.

Kaliumbestimmung des aus dem Aether $\text{CS}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{SC}_2\text{H}_5}$ dargestellten rohen Salzes:

1. 0,2845 Grm. Substanz gaben 0,1880 K_2SO_4 = 29,63 p.C.¹⁾
2. 0,4125 „ „ „ 0,2725 K_2SO_4 = 28,8 „

Die Verbindung $\text{CO}^{\text{OCH}_3}_{\text{SK}}$ verlangt 30,0 p.C. Löst man jedoch dieses Methylsalz in heissem Alkohol, so

¹⁾ Die Zahlen fallen in der Regel zu niedrig aus, da das Kaliummethylat stets sehr stark gebräunt ist und der Farbstoff mit dem Salze zugleich ausgeschieden wird.

schiessen nach dem Erkalten Krystalle an, welche wieder die Form der Aethylverbindung zeigen.

0,329 Grm. Substanz ergaben $0,199 \text{ K}_2\text{SO}_4 = 27,1 \text{ p.C. K.}$

Dasselbe geschieht, wenn man die aus dem Dimethyläther mit Kaliummethylat erhaltene Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch jeder Zweifel gehoben wird

Die Analyse des aus $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$ mit Kaliummethylat erhaltenen und aus Alkohol krystallisirten Salzes ergab:
 0,438 Grm. Substanz: 0,268 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 27,4 \text{ p.C. K.}$

Endlich habe ich noch das Aethylsalz mit Methylalkohol gekocht, in der Erwartung auf diesem Wege die Methylverbindung leicht erhalten zu können.

Diese Umsetzung trat jedoch nicht ein. Eben so wenig habe ich dieselbe in zugeschmolzenen Röhren erreichen können, da es sehr schwer ist, den Punkt, wo sich das Salz eben im Methylalkohol gelöst hat, zu treffen und dasselbe etwas höher erhitzt, zerlegt wird.

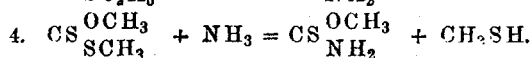
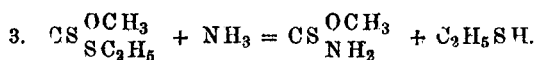
Ich habe aus Mangel an Material diese Versuche für den Augenblick eingestellt, werde jedoch dieselben in der nächsten Zeit noch einmal aufnehmen

Es ist mir ausserdem aufgefallen, dass beim Umkrystallisiren des Methylsalzes aus kaltem Alkohol die Zahlen, welche die Analyse ergab, weder für Methyl- noch für die Aethylverbindung stimmten, sondern zwischen beide Werthe fielen. Ich vermuthete daher, dass bei allen diesen Reactionen die Wärme eine Hauptrolle spielt, und denke diesen interessanten Punkt später noch einmal näher in's Auge zu fassen.

Folgende Formeln mögen dazu dienen, die besprochenen Reactionen mit einander zu vergleichen.

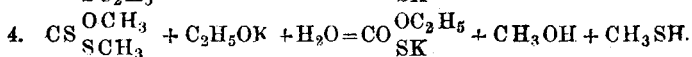
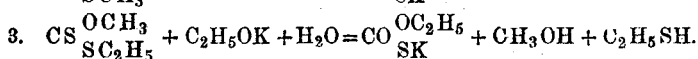
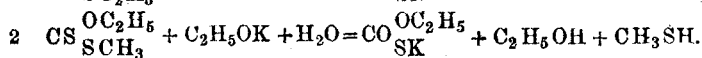
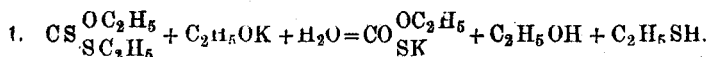
I. Einwirkung von NH_3 .

1. $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} + \text{NH}_3 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH.}$
2. $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix} + \text{NH}_3 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} + \text{CH}_3\text{SH.}$



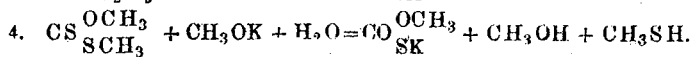
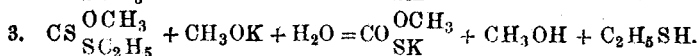
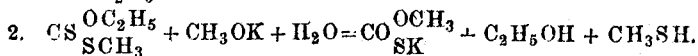
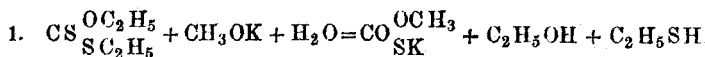
Die Einwirkung von Ammoniak verläuft also ganz normal, indem stets die Mercaptangruppe SC_2H_5 , resp. SCH_3 durch NH_2 ersetzt wird.

II. Einwirkung von Kaliumäthylat.



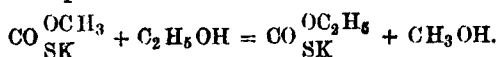
Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass, wie oben bewiesen ist, bei Einwirkung von Kaliumäthylat, die am K liegende OC_2H_5 -Gruppe in die Verbindung eingeht und so die vorher im Aether vorhandene OC_2H_5 - oder OCH_3 -Gruppe verdrängt. Es scheint beinahe als wenn der Aether bei der Reaction in Kohlenoxysulfid und seine anderer Componenten zerfiel, und das freiwerdende COS sich sofort mit dem vorhandenen Kaliumäthylat zu dem Salze $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ vereinigte.

III. Einwirkung von Kaliummethylat.



Die Reaction verläuft also in demselben Sinne wie mit Kaliumäthylat, es entsteht stets das Methylsalz als Endproduct und die vorher am Aether liegende sauerstoffhaltige Gruppe tritt als Alkohol aus.

IV. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht das Methylsalz stets in die Aethylverbindung über, der umgekehrte Fall tritt jedoch wahrscheinlich nur bei der geeigneten Temperatur ein.



Was nun zum Schluss die physikalischen Eigenschaften der besprochenen Aether anlangt, so sind auch hier gewisse Regelmässigkeiten nicht zu verkennen, wie folgende Zahlen zeigen:

Siedepunkte der Aether.

1.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$= 200^\circ$	} Differenz 16° .
2.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$	$= 184^\circ$	
3.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$= 184^\circ$	} Differenz 0.
4.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$	$= 167-169^\circ$	
			} Differenz $15-17^\circ$.

Die beiden isomeren Aether zeigen demnach genau gleichen Siedepunkt, die Differenz zwischen dem Diäthyläther und den Aethylmethyläthern einerseits, sowie zwischen den Letztern und dem Dimethyläther scheint die gleiche zu sein.

Specifische Gewichte bei 18° .

1.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$= 1,176$	} Differenz $= 0,047$.
2.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$	$= 1,129$	
3.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$= 1,129$	} Differenz $= 0$.
4.	$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$	$= 1,085$	
			} Differenz $= 0,045$.

Während die Siedepunkte bei Eintritt von C_2H_5 für CU_3 steigen, fallen die specifischen Gewichte, und wie ein Blick auf die Zusammenstellung lehrt, in entsprechend umgekehrten Verhältnissen.