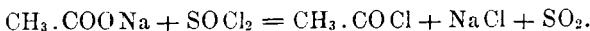


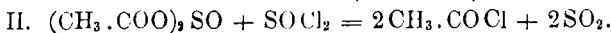
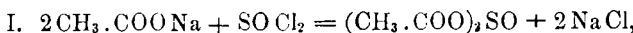
93. M. M. Richter:
Über gemischte Xanthogensäure-anhydride.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Salze organischer Säuren führt zu Säurechloriden, z. B.:

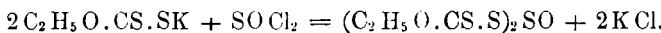


Die Reaktion ist wenig durchsichtig und verläuft zweifellos in mehreren Phasen:



Wenn das intermediär auftretende Schweflig-essigsäure-anhydrid hierbei nicht erhalten werden kann, so liegt dies nur daran, daß es mit Thionylchlorid weiter reagiert. Ich habe mich davon überzeugt, daß das von Tommasi¹⁾ aus Acetylchlorid und Bleisulfit dargestellte Schweflig-essigsäure-anhydrid mit Thionylchlorid im Sinne der Formel II zerfällt.

Diese Betrachtung führte mich dazu, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Salze geschwefelter Säuren zu untersuchen. Hierbei ergab sich z. B. bei der Xanthogensäure, daß die Reaktion im Sinne der Formel I bei dem gemischten Säureanhydrid stehen bleibt und auch ein Überschuß von Thionylchlorid nicht zum Säurechlorid führt:



Diese Reaktion ist eine allgemeine und führt zu den noch unbekannten gemischten Xanthogensäure-anhydriden. Die Vertreter dieser neuen Klasse sind goldgelbe Flüssigkeiten, die einen spezifischen, oft penetranten, mercaptan-ähnlichen Geruch besitzen und bei der Destillation auch bei hohem Vakuum der Zersetzung anheimfallen.

Das Äthylxanthogen-essigsäure-anhydrid z. B. zerfällt schon bei 40—45° in der Hauptsache nach in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure-äthylester,



Allgemeine Vorschrift für die Darstellung.

Mit Rücksicht darauf, daß diese neuen Verbindungen durch Destillation nicht gereinigt werden können, ist es, wenn man zu analysenfähigen Verbindungen kommen will, notwendig, von absolut chemisch-reinen Substanzen auszugehen. Insbesondere ist es erforderlich,

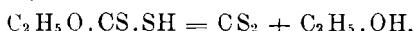
¹⁾ B. 7, 826 [1874].

die xanthogensauren Salze aus Alkohol umzukristallisieren und die Säurechloride durch Destillation zu reinigen. Auch ist auf einen peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit und Alkohol zu achten und sind die Xanthogenate in fein gepulvertem Zustande lieber ein paar Tage länger im Vakuumexsiccator zu trocknen. Als Verdünnungsmittel nimmt man am besten frisch destillierten Schwefelkohlenstoff.

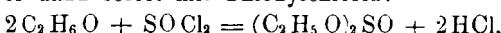
Das betreffende Säurechlorid wird in der 8—10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung, so daß 30° nicht überschritten werden, etwas mehr als die berechnete Menge Xanthogenat in möglichst fein gepulvertem Zustande allmählich zugegeben. Die vom Chlorkalium abgesaugte Flüssigkeit wird dann in einem großen Saugkolben im Vakuum bei 30° (Wasserbad) von Schwefelkohlenstoff befreit und das restierende Öl in demselben Saugkolben noch zwei Stunden im Vakuum bei 15 mm und bei höchstens 30° Wasserbad-Temperatur behandelt. Mit Ausnahme des Äthylxanthogen-schwefligsäure-anhydrids, welches noch Spuren von Schwefligsäure-diäthylester enthält, können die Öle auf diesem immerhin etwas rohen Wege in annähernd analysenreinem Zustande erhalten werden. Die Hauptrepräsentanten, die Essigsäure- und die Benzoësäure-Verbindungen, sind zweifellos ganz rein. Die Ausbeuten sind zumeist quantitativ.

Äthylxanthogen-schwefligsäure-anhydrid,
(C₂H₅O.CS.S) ₂SO.

Aus 12 g Thionylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 34 g äthyl-xanthogensaurem Kalium bei höchstens 30°. Goldgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche intensiv nach schwefliger Säure riecht. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, unlöslich in Wasser und schwerer als Wasser. Mit Anilin in alkoholischer Lösung entstehen Xanthogen-anilid und Diphenyl-thioharnstoff. Die Verbindung ist ferner sehr empfindlich gegen Alkalien. Sie trübt sich schon nach einigen Tagen, wohl infolge des Alkaligehaltes des Glases. Die Analysen ergeben ohne Ausnahme zu hohe Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, was auf einen Gehalt an Schwefligsäure-diäthylester beruht. Die beim Arbeiten mit Thionylchlorid entstehenden unvermeidlichen kleinen Mengen von freier Salzsäure erzeugen nämlich freie Xanthogensäure, welche bei Tagestemperatur schon in Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol zerfällt:



welch letzterer dann sofort mit Thionylchlorid:



den Schwefligsäure-diäthylester liefert, der bei 161° siedet und somit bei 30° und einem Druck von 12—15 mm nicht zu entfernen ist.

$C_6H_{10}O_3S_5$. Ber. C 24.8, H 3.4, S 55.2.
Gef. » 25.8, » 3.8, » 55.0.

Methylxanthogen-schwefligsäure-anhydrid,
 $(CH_3O.CS.S)_2SO$.

Aus 12 g Thionylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 32 g methyl-xanthogensaurem Kalium bei höchstens 30° . Gelbe, lichtbrechende Flüssigkeit, die nach schwefliger Säure riecht, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist und nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei Handwärme.

$C_4H_6O_3S_5$. Ber. C 18.3, H 2.3, S 61.1.
Gef. » 18.7, » 2.5, » 61.2.

Die Verbindung ist reiner als das Äthylderivat, da der bei der Reaktion in geringen Mengen entstehende Schwefligsäure-dimethylester (Sdp. 122°) bei 30° und 15 mm Druck leicht zu entfernen ist.

Äthylxanthogen-phosphorsäure-anhydrid,
 $(C_2H_5O.CS.S)_3PO$.

Aus 7.7 g Phosphoroxychlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 28 g äthyl-xanthogensaurem Kalium. Die Reaktion verläuft träge und erfordert einstündiges Erwärmen bei $40-45^\circ$. Goldgelbe, lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

$C_9H_{15}O_4S_6P$. Ber. S 46.8. Gef. S 47.0.

Äthylxanthogen-essigsäure-anhydrid,
 $C_2H_5O.CS.S.CO.CH_3$.

Aus 16 g Acetylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 34 g äthyl-xanthogensaurem Kalium bei höchstens 30° . Gelbe, leicht bewegliche und lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem, scharfsaurem und mercaptan-ähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Sie wird von Wasser allmählich zersetzt und siedet auch im Vakuum bei 12 mm unter völliger Zersetzung und Bildung von Äthylpolysulfiden. Bei gewöhnlichem Druck geht die Zersetzung bei $40-45^\circ$ in der Hauptsache nach folgender Gleichung vor sich:

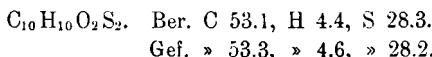


$C_5H_8O_2S_2$. Ber. C 36.6, H 4.9, S 39.0.
Gef. » 36.7, » 5.1, » 38.9.

Äthylxanthogen-benzoësäure-anhydrid,
 $C_2H_5O.CS.S.CO.C_6H_5$.

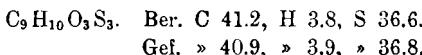
Aus 28 g Benzoylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 40 g äthyl-xanthogensaurem Kalium. Die Reaktion verläuft träge und ist

längeres Erwärmen auf 40° erforderlich. Auch soll das Reaktionsgemisch erst nach 3 Stunden weiter verarbeitet werden. Goldgelbe, lichtbrechende und fast geruchlose Flüssigkeit.



Äthyl-xanthogen-benzolsulfonsäure-anhydrid,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.S.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5.$

Aus 17.6 g Benzolsulfonsäurechlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 g äthyl-xanthogensaurem Kalium ohne Kühlung. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde auf 40—42° erwärmt. Gelbe, lichtbrechende und fast geruchlose Flüssigkeit.



Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, April 1916.

94. C. Harries und Hans Adam: Weitere Untersuchungen über die Oxydation von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette durch Ozon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. April 1916.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Oxydation der Phenole bezw. Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette durch Ozon haben wir nach der früher geschilderten Methode¹⁾, wie schon angekündigt, das Methyl-homovanillin rein dargestellt und lassen darüber genauere Angaben folgen. Sodann wurde auch das Safrol ozonisiert und sein Ozonid reduziert, wobei wir den Homo-piperonylaldehyd erhielten. Dieser Aldehyd ist schon von Semmler²⁾ durch Oxydation des Safrols mit Ozon in Benzollösung dargestellt und als fester Körper vom Schmp. 69° beschrieben worden. Unsere Befunde decken sich aber keineswegs mit denjenigen von Semmler. Brechungsiudex und Dichte differieren stark, auch der Siedepunkt liegt niedriger. Unser Aldehyd ist ein dünnflüssiges, fast farbloses Öl, welches selbst nach langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation anzeigt. Nach unserer Meinung muß der feste Aldehyd ein Polymeres sein, besonders

¹⁾ Harries und Haarmann, B. 48, 32 [1915]; Harries, B. 48, 868 [1915].

²⁾ F. W. Semmler und Bartelt, B. 41, 2751 [1908].