

wärmen unterbrochen wurde. Nach 2 min langem Stehen wurde abfiltriert und das Filtrat zum Sieden erhitzt, wobei sich rein weißes Zinksulfid abschied, dem später die übrigen Sulfide der Schwefelammon-Gruppe folgten.

7) Trennung von Kupfer und Cadmium

200 mg einer aus Kupfersulfat und Cadmiumchlorid bestehenden Analysesubstanz in 25 cm³ 0.3n-Salzsäure wurden in der Kälte schrittweise mit 100 mg Ammonium-thiocarbaminat versetzt, die Reaktionsmischung 1 min stehen gelassen und dann kurz aufgeköcht, wobei reines schwarzes Kupfersulfid entstand. Das Filtrat, das bei weiterem Zusatz von 50 mg Ammonium-thiocarbaminat kein weiteres Kupfersulfid mehr ergab, wurde dann aufs Doppelte verdünnt und zum Sieden erhitzt, wobei reines gelbes Cadmiumsulfid ausfiel.

8) Trennung von Kupfer und Zink

Eine 292.4 mg Cu²⁺ und 330.7 mg Zn²⁺ enthaltende Lösung wurde mit 12.5 cm³ 20proz. Salzsäure versetzt und mit dest. Wasser auf 250 cm³ verdünnt, entsprechend einem Gehalt von 1% HCl (0.3 n-HCl). Zu 50 cm³ der so erhaltenen Lösung wurden dann in der Kälte schrittweise 400 mg (ungereinigtes) Ammonium-thiocarbaminat hinzugegeben. Das nach viertelstündigem Stehen und anschließendem Aufkochen abfiltrierte Kupfersulfid ergab nach dem Glühen bei 850° 72.9 mg CuO, entsprechend 291.5 mg Cu (theoretisch: 292.4 mg). Das Filtrat wurde mit weiteren 200 mg Ammonium-thiocarbaminat versetzt, wobei keine weitere Fällung eintrat, aufs Doppelte verdünnt und zum Sieden erhitzt. Hierbei fiel rein weißes Zinksulfid aus, das nach dem Trocknen bei 140° 106.5 mg wog, entsprechend 357.0 mg Zn (theoretisch: 330.7 mg). Das Mehrgewicht war – erwartungsgemäß – auf den Schwefelgehalt des verwendeten ungereinigten Ammonium-thiocarbaminats zurückzuführen³⁾.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verwendung von Thiocarbaminaten zur Fällung von Metallsulfiden der H₂S-Gruppe gegenüber der Fällung mit Schwefelwasserstoff-Gas und gegenüber anderen in der Literatur als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorgeschlagenen Fällungsmitteln eine Reihe bedeutender Vorteile mit sich bringt:

1) Die Ausfällung der Sulfide geschieht ohne jede Geruchsbelästigung. Sie kann daher auf dem Arbeitsplatz vorgenommen werden. Besondere Schwefelwasserstoff-Abzüge oder eigene Schwefelwasserstoff-Räume mit

Kipps oder Zentralentwicklungsanlagen werden damit entbehrlich.

2) Die Niederschläge fallen sowohl in der Kälte wie in der Wärme in besonders leicht filtrierbarer, rasch absitzender Form aus.

3) Arsen fällt nicht nach, was bei Verwendung von Schwefelwasserstoff erfahrungsgemäß nur schwer verhindert werden kann.

4) Die Ausfällung und Verarbeitung der Sulfid-Niederschläge erfordert nur kurze Zeit und ist normalerweise in wenigen Minuten beendet.

5) Da neben Schwefelwasserstoff bei der sauren Zersetzung von Ammonium-thiocarbaminat nur Kohlendioxyd und Ammonsalz entstehen, werden keine störenden Ionen eingeschleppt, wie dies bei vielen anderen Vorschlägen zum Ersatz des Schwefelwasserstoffs der Fall ist¹⁷⁾.

6) Der vorgegebene p_H-Wert bleibt während der Sulfid-Fällung konstant. Durch Variation der p_H-Werte (Erwärmung, Verdünnung) können somit in einfachster Weise quantitative Trennungen von Metallen erreicht werden.

7) Ein Überschuß an Fällungsreagens ist durch einfaches Erwärmen der sauren Lösung (Entweichen von geruchlosem Kohlenoxysulfid-Gas) zu beseitigen.

Man sollte daher allmählich dazu übergehen, die etwas antiquierte klassische Methode der Sulfid-Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff zugunsten der wesentlich vorteilhafteren Fällung mit latent gebundenem Schwefelwasserstoff, z. B. in Form von Ammonium-thiocarbaminat oder anderer Thiocarbaminaten aufzugeben. Selbstverständlich steht nichts im Wege, das verwendete Thiocarbaminat statt als Pulver in Form von Tabletten der Analysenlösung zuzugeben. Um hierbei das Fällungsmittel in genügend feiner Dosierung zufügen zu können, empfiehlt es sich dabei, Tabletten von etwa 50 mg Gewicht oder weniger anzuwenden.

Eingeg. am 23. Januar 1952

[A 413]

¹⁷⁾ Erwähnt sei etwa noch die Sulfid-Fällung mit Phosphorpentasulfid (A. Purgotti, Gazz. chim. ital. 42, 11, 58 [1912]), die zur Bildung von Phosphorsäure, und die Fällung mit Natriumthiosulfat (E. Defrance, J. Pharmac. Belg. 13, 711 [1931]), die zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung gibt.

Zuschriften

Beobachtungen bei der photochemischen Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen¹⁾

Von Prof. Dr. H. KROEPPELIN, Dipl.-Chem. A. F. Frh. v. EBERSTEIN, Dr. W. FREISS, Dipl.-Chem. G. KÄBISCH und Dr. W. OPITZ

Aus dem Institut für Chem. Technologie der Techn. Hochschule Braunschweig

Wir bearbeiten die Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen seit längerer Zeit. Über die Dunkelreaktion haben wir bereits berichtet²⁾. — Die Versuche wurden im allgem. in Glasgefäßen unter Belichtung mit einer Osram-HNT-Leuchtröhre vorgenommen. Die Gase wurden durch eine Glasfritte eingeleitet. Die Kühlung der Gefäße war nach Bedarf veränderlich; die Temperaturen des Reaktionsgemisches wurden mit Thermoelement oder 1/10°-Thermometer verfolgt. SO₂ und Cl₂ wurden meist im Verhältnis 1,3:1 eingeleitet. Die auf das Reaktionsgefäß auffallende Lichtenergie wurde gemessen. Die absorbierte Energie wurde wegen der starken Streuung an den Gasbläschen bisher nicht bestimmt. — Die wichtigsten unserer Ergebnisse sind:

1) Die Löslichkeiten von Cl₂, SO₂ und HCl in Reinstkogasinn wurde bei 20°, 40° und 60° und bei Drucken von 100 bis 1000 mm Hg bestimmt; sie verhalten sich wie ca. 9:3:1.

¹⁾ Im Auszug vorgetr. vor dem GDCh-Ortsverband Freiburg am 15. Febr. 1952.

²⁾ H. Kroepelin, W. Opitz u. W. Freiss, Erdöl u. Kohle 2, 498 [1949].

2) Je nach der Einleitungsgeschwindigkeit der Gase ist eine bestimmte Mindestintensität des auffallenden Lichtes notwendig, wenn alles Chlor umgesetzt werden soll. Eine Steigerung der Intensität über diesen „Bestwert“ ergibt keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und keine Änderung im Reaktionsverlauf mehr.

3) Unterhalb des „Bestwertes“ beobachtet man bei abnehmen der Intensität nicht nur eine Abnahme des Gesamtumsatzes, sondern auch eine Verschlechterung des Chlor/Schwefel-Verhältnisses in den erhaltenen Produkten. (Bekanntlich geht neben der Sulfochlorierung auch stets eine Chlorierung einher).

Das Cl/S-Verhältnis (abgekürzt Cl:S) wurde stets gewichtsanalytisch bestimmt, da die Unterscheidung „verseifbares/unverseifbares Chlor“ nicht genügt.

4) Bei gleicher auffallender Intensität ergibt Licht kürzerer Wellenlänge (z. B. 400–436 mμ) ein niedrigeres Cl:S als längerwelliges Licht. Nach Filterung durch eine gesättigte Cl₂-Lösung in CCl₄ und K₂Cr₂O₇-Lösung wird keine Lichtreaktion mehr beobachtet.

5) Eine Verkleinerung des Verhältnisses Cl₂:SO₂ im eingeleiteten Gasgemisch verbessert das Cl:S in den Produkten bis zu einem Verhältnis im Frischgas von 1:1,3 merklich; danach wird die Abhängigkeit schwächer, so daß die Anwendung eines starken SO₂-Überschusses unwirtschaftlich erscheint.

6) Mit steigender Temperatur wird Cl:S im Produkt ungünstiger; so beträgt es unter sonst gleichen Versuchsbedingungen z. B. bei 25° C 1,2:1, bei 50° C 1,45:1.

7) Auch die Blasengröße beeinflusst das Cl:S-Verhältnis derart, daß kleinere Blasen ein besseres Verhältnis geben. Der Cl-Umsatz bleibt gleich, während der S-Umsatz zurückgeht. Anwesenheit von Gasblasen beschleunigt die Sulfochlorierung und die Chlorierung erheblich. Die Reaktion muß in unmittelbarer Nähe der Blasenoberfläche ablaufen, da — abgesehen von einer Induktionsperiode — bei genügender Lichtintensität die behandelten Flüssigkeiten keine Chlor-Farbe erkennen lassen.

8) a) Hemmend auf die Sulfochlorierung (und Chlorierung) wirken z. B. Gegenwart von Glas- oder Quarzpulver sowie kleine Mengen Sauerstoff, also Kettenabbrecher. Die zu Beginn der Reaktion beobachtete Induktionsperiode ist auf den in den Kohlenwasserstoffen gelösten Sauerstoff zurückzuführen. Das eingeleitete Chlor wird etwa zur Hälfte umgesetzt, zur Hälfte gelöst. Gegenwart von Gasblasen hebt die Hemmung weitgehend auf. O₂-Zumischung zum Frischgas nach Ablauf der Induktionsperiode hemmt nur noch geringfügig.

b) Pyridin, Chinolin, Anilin, Cyclohexylamin usw. hemmen in Mengen von 1% und darunter die Sulfochlorierung bei Zimmertemperatur völlig dadurch, daß SO₂ und Cl₂ der Reaktion durch Umsatz zu Sulfurylchlorid entzogen werden. Bei Temperaturen oberhalb 40–50° tritt durch SO₂Cl₂ Sulfochlorierung und Chlorierung ein; dabei erhält man jedoch ein ungünstigeres Cl:S-Verhältnis als durch ein Gemisch von Cl₂ + SO₂ bei gleicher oder höherer Temperatur.

9) a) Leitet man in Hexan so viel Cl₂ + SO₂ (im Verhältnis 1:1,3) ein, daß eine SO₂Cl-Gruppe pro Molekül C₆H₁₄ eintreten könnte, so findet man neben ca. 30% unverändertem Hexan entsprechende Mengen an disubstituiertem Produkt.

b) Sulfochloriert man weiter, so erhält man nach Einleiten von 3 Mol Cl₂ + SO₂ die Molzahl bezieht sich auf Cl₂ als das im Unterschuß befindliche Gas) ein Produkt mit durchschnittlich 1,5 SO₂Cl-Gruppen pro Mol Hexan.

Sulfochloriert man noch länger bei 40° C, also bei einer Temperatur, bei der noch keine thermische Abspaltung von SO₂ eintritt, so vermindert sich die Zahl der SO₂Cl-Gruppen im Produkt wieder, und zwar nach Einleiten von 12 Mol Cl₂ + SO₂ auf eine SO₂Cl-Gruppe pro Mol C₆H₁₄. Unter Einwirkung von Licht und Chlor werden also SO₂Cl-Gruppen abgebaut.

c) Bereits nach Einleiten von zwei Mol Cl₂ + SO₂ tritt im Abgas SO₂Cl₂ auf; bei Fortsetzung des Versuchs in immer größerer Menge. Schließlich wird fast alles Chlor für die SO₂Cl₂-Bildung verbraucht.

d) Bei Kohlenwasserstoffen größerer Kettenlänge setzt die Sulfurylchlorid-Bildung gleichfalls dann ein, wenn ca. jedes dritte C-Atom substituiert ist.

e) Während die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung von Paraffinen merklich abnimmt, sobald auf jedes C-Atom stöchiometrisch ein Cl-Atom eingeführt ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfochlorierung bereits, wenn jedes zweite bis dritte C-Atom einmal substituiert ist.

10) Ein Modellversuch für die Abspaltung der SO₂Cl-Gruppe durch Chlor unter Belichtung wurde an Benzolsulfochlorid vorgenommen. Es bildet — besonders reichlich anfangs — Sulfurylchlorid; die SO₂Cl-Gruppe wird also abgespalten. Daneben tritt HCl auf; es erfolgt also auch Substitution. Die Endprodukte der Reaktion sind Schwefel-frei und enthalten Hepta- und Okta-chlor-cyclohexane.

11) Sulfochlorierungsversuche an Benzol führen nur zu Hexachlor-cyclohexanen. Benzolsulfochlorid kann also auch als Zwischenprodukt nicht auftreten. Versuche mit Benzol-Homologen ergaben, daß Toluol nur chloriert wird, Äthylbenzol daneben zu ca. 8%, n-Propyl-benzol zu ca. 20%, höhere Homologe noch etwas stärker sulfochloriert werden.

Eingeg. am 16. April 1952

[Z 26]

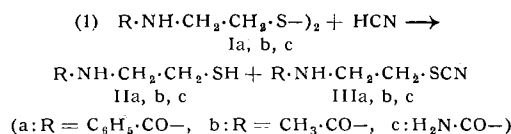
Cyanid-Spaltungen an Cystamin-Derivaten

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. M. KAWOHL
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über den Chemismus der Cyanid-Einwirkung auf Disulfide¹⁾ war es notwendig, N-substituierte Cystamin-Derivate mit einzubeziehen. Hierbei wurden durch gewisse Abänderungen bei den Versuchsbedingungen in der Erfassung der Primärreaktion Fortschritte erzielt. Außerdem fielen bei der Aufarbeitung der Spaltansätze und den sich anschließenden Identifizierungsversuchen einige in verschiedener Hinsicht interessierende N- und S-substituierte Amino-mercaptane an.

¹⁾ Vgl. A. Schöberl, M. Kawohl, R. Hamm, Chem. Ber. 84, 571 [1951]; A. Schöberl, M. Kawohl, diese Ztschr. 63, 268 [1951].

Auch N-substituierte Cystamine (I) können bei der Einwirkung von Cyaniden im Sinne von Gleichung (1) in Mercaptan (II) und Rhodanid (III) aufgespalten werden:



Bei der Spaltung von N,N'-Dibenzoyl-cystamin (Ia) mit KCN in methylalkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Bleiacetat²⁾ fiel das primär entstehende N-Benzoyl-cysteamin (IIa) laufend als gelbes Bleimercaptid aus³⁾. Die Mercaptid-Bildung, die bereits bei Zimmertemperatur eintritt, ließ sich durch Erwärmen beträchtlich beschleunigen. Die Ausbeute lag zwischen 50 und 60%. Die Analyse des Mercaptides ergab 4,82% N (Kjeldahl); ber. für Pb(SR)₂ 4,94%.

Aus dem Mercaptid ließ sich durch Zersetzen mit H₂S in Methanol N-Benzoyl-cysteamin (IIa) gewinnen (farbl. Kristalle aus Benzol, Fp = 110°). Zur Identifizierung wurden mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol bzw. Benzylchlorid die Thioäther dargestellt (Fp = 180° (blaßgelbe feine Nadeln) bzw. 75° (farbl. Blättchen)⁴⁾). Ferner wurde aus dem Mercaptan mit Essigsäureanhydrid die S-Acetyl-Verbindung C₆H₅·CO·NH·CH₂·CH₂·S·CO·CH₃ in feinen Nadeln (Fp 82°, unscharf) dargestellt (gef. 6,35% N, ber. 6,27%). Dieses S-Acetyl-N-benzoyl-cysteamin ist in Wasser etwas, in Methanol und Benzol leicht löslich und zeigt in wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium eine verzögerte SH-Reaktion⁵⁾. In einem geeigneten Medium läßt sich bei Gegenwart von NH₄OH mit ihm eine keratolytische Wirksamkeit etwa gegenüber Haaren beobachten.

Weiterhin ist zu sagen, daß bei der Dibenzoylcystamin-Spaltung aus dem Filtrat nach der Mercaptid-Abtrennung⁶⁾ nunmehr auch das 2. Spaltprodukt β-N-Benzoyl-aminoäthyl-rhodanid (IIIa) mit dem Fp 78–80° (gef. 13,30% N, ber. 13,58%) isoliert werden konnte. Es ist durch Alkalibehandlung quantitativ in Dibenzoyl-cystamin überzuführen; wir stellten es zum Vergleich auch aus β-N-Benzoylaminoäthylbromid und KSCN dar⁷⁾.

Unter analogen Bedingungen wie bei der Dibenzoyl-Verbindung war auch bei der Einwirkung von KCN auf N,N'-Diacetyl-cystamin (Ib)⁸⁾ das Thiol N-Acetyl-cysteamin (IIb) als oranges bzw. gelbes Bleimercaptid in der erwarteten Menge abzutrennen. In gleicher Weise gelang dies bei Di-(β-ureidoäthyl)-disulfid (Ic)⁹⁾. Eine hohe Mercaptid-Ausbeute spricht bei diesem Beispiel für die Bildung von 2 Molen Mercaptan aus 1 Mol Disulfid; dies dürfte mit der Instabilität des primär entstehenden Rhodanides (IIIc) zu erklären sein. Das Bleimercaptid lieferte durch Zersetzung mit H₂S in Methanol quantitativ das freie, wasserlösliche β-Ureido-äthylmercaptan (IIc) in farblosen Kristallen (Fp etwa 86°). Mit diesem keratolytisch wirksamen Thiol lassen sich unter entspr. Bedingungen glatt Haare verformen und anschließend mit Oxydationsmitteln (etwa H₂O₂) fixieren (Prinzip der sog. „kalten Dauerwelle“).

β-Ureido-äthylmercaptan (IIc) gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Diacetyl-Verbindung CH₃·CO·NH·CO·NH·CH₂·CH₂·S·CO·CH₃ (Fp 140–142°; gef. 13,93% N, ber. 13,72%; gef. 42,47% CH₃·CO-, ber. 42,15%). Diese Diacetyl-Verbindung ist wasserlöslich, schwer in Äther und leicht löslich in Methanol und Benzol. In ammoniakalischer Lösung tritt langsame Abspaltung des S-Acetyl-Restes unter Freilegung der SH-Gruppe ein. Über Einzelheiten der Untersuchungen¹⁰⁾ und über die Einbeziehung von Homocystamin (H₂N·CH₂·CH₂·CH₂·S-) und seinen Derivaten wird später berichtet werden.

Eingeg. am 21. April 1952

[Z 27]

²⁾ KCN und krist. Bleiacetat sind in Methanol löslich.

³⁾ Bei Reaktions-Beginn war auch ein oranges Mercaptid zu beobachten; ob beide Mercaptid-Formen die gleiche Zusammensetzung besitzen, muß noch geprüft werden.

⁴⁾ Benzylchlorid ist auch zum direkten Abfangen des Mercaptans bei der Disulfid-Spaltung (statt Bleiacetat) verwendbar.

⁵⁾ Vgl. F. Lynen, E. Reichert, L. Rueff, Liebigs Ann. Chem. 574, 1 [1951]; F. Lynen, ebenda 574, 33 [1951]; Th. Wieland, E. Bokelmann, ebenda 576, 20 [1952]; A. Schöberl, M. Stock, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1240 [1940].

⁶⁾ Neutralisation des Filtrates mit Eisessig, Verdampfen zur Trockene und Extraktion mit Benzol.

⁷⁾ Nach Abschluß unserer Versuche wurde bekannt, daß sich auch L. Eldjarn (vgl. diese Ztschr. 63, 581 [1951]) mit dieser Reaktionsfolge beschäftigt.

⁸⁾ Bequem darstellbar durch Acetylierung von Cystaminhydrochlorid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Na-acetat; vgl. S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1110 [1891]; R. Kuhn, G. Quadbeck, Chem. Ber. 84, 844 [1951].

⁹⁾ Dargestellt aus Cystamin-hydrochlorid und KOCN; vgl. A. Schöberl, M. Kawohl, diese Ztschr. 63, 268 [1951].

¹⁰⁾ Sie werden durch Sachbeihilfen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und aus dem „Fonds der Chemie“ unterstützt.