

213. L. Henry: Zur Geschichte der Sulfocyanüre der Alkoholradicale.

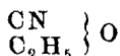
Einwirkung von Jodecyan auf Quecksilbermercaptan
 $(C_2H_5)_2HgS_2$.

Die classischen Untersuchungen von Hrn. A. W. Hofmann haben bekanntlich zwei Arten von isomeren Sulfocyanüren gelehrt: die einen, welche sich wie das Aethylsulfocyanür von früher von dem Typus H_2S , die anderen, welche sich wie das Seuföl von dem Typus NH_3 herleiten und alkoholische Sulfocarbimide bilden.



Bei der Einwirkung der Jodüre der Alkohole auf Kaliumsulfocyanür entstehen bekanntlich Producte, welche sich von beiden Typen herleiten.

Zu dem Zweck, ein Sulfocyanür zu erhalten, das sich mit Sicherheit von dem Typus H_2S ableitete, habe ich darauf gedacht, das typische Wasserstoffatom in den Mercaptanen durch Cyan zu ersetzen; auf diese Weise hat Hr. Cloëz früher das Cyanätholin



erhalten oder das wirkliche Cyansäure-Aethyl, indem er nämlich gasförmiges Cyanchlorür auf Natriumäthylat einwirken liess.

Ich habe zu dem Zweck Jodeyan CNJ auf das Aethylsulfür von Quecksilber $(C_2H_5)_2HgS_2$ (oder Quecksilbermercaptid) einwirken lassen.

Die beiden Körper wurden auf dem Wasserbad in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit einer ziemlich grossen Quantität Alkohol erhitzt. Es bildet sich nach einiger Zeit ein reichlicher Niederschlag von rothem Quecksilberjodür, indem man gleichzeitig an dem offenen Ende des Gefäßes einen starken Geruch nach Cyan wahrnimmt.

Aus der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit kann man mit Wasser ein gelbliches, unangenehm riechendes Öl fällen. Bei der Destillation der Flüssigkeit ging ein grosser Theil über 100° über. Nachdem ich diesen einige Male rectificirt hatte, erhielt ich eine bedeutende Portion, welche gegen 150° siedete und die nichts Anderes als Zwei-fach-Schwefeläthyl $(C_2H_5)S_2$ war. Ich habe in diesem Körper 52,39 und 52,42% Schwefel gefunden; die Formel des Zwei-fach-Schwefeläthyls verlangt 52,45%, während das Monosulfür nur 35,55% enthält.

Ausser dem Bisulfür bildet sich zu gleicher Zeit Monosulfür, indem dabei Schwefel frei wird.

Das Jodecyan verhält sich hier also wie freies Jod; denn nach den Versuchen der HH. Kekulé und Linnemann weiss man,

dass bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid Zweifach-Schwefeläethyl entsteht.

Glycerinsulfocyanür oder Trisulfocyan-Allyl $C_3H_5(CNS)_3$.

Ich habe diese Verbindung erhalten, als ich Isotribromhydrin $C_3H_5Br_3$ — entstanden durch die Einwirkung von Brom auf Jodallyl C_3H_5J — auf Rhodankalium einwirken liess.

Die alkoholische Lösung dieser Körper wurde einige Stunden lang in einer starkwandigen, gut verkorkten Flasche zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde durch Destillation entfernt und der feste Rückstand mit Wasser behandelt, welches nur das Bromür löst; man lässt dann das Sulfocyanallyl aus siedendem Alkohol krystallisiren und entfärbt es mittelst Thierkohle.

So dargestellt und gereinigt, stellt der Körper kleine, glänzend weisse, harte, spröde Nadeln dar, die weder Geruch noch Geschmack besitzen; er schmilzt bei 126° zu einem farblosen Oel, das bei 115° wiederum erhärtet; bei höherer Temperatur zersetzt er sich bald unter Abgabe reichlicher Dämpfe von Cyanwasserstoffsäure und lässt als Rückstand Kohle. Er ist völlig unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; bei 13° bedarf er 400 Mal sein Gewicht an starkem Alkohol, um sich zu lösen; siedender Alkohol löst ihn viel leichter.

Der Körper gab 44,22 und 44,63 % Schwefel: die Formel $C_3H_5(CNS)_3$ verlangt 44,65%.

Ich will bemerken, dass ich diese Verbindung unter gleichen Bedingungen mit dem gewöhnlichen Trichlorhydrin nicht habe erhalten können.

Monochlorhydrin und Dichlorhydrin unter denselben Umständen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung erhitzt, haben nur ölige, dicke, kleberige, gelb gefärbte Substanzen von unangenehmem Geruch gegeben, welche ich in keinen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

Sulfocyan-Benzyl oder -Methylbenzol $C_6H_5 - CH_2CNS$.

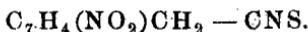
Dieser Körper bildet sich leicht, wenn man Benzylchlorür mit der nötigen Menge Rhodankalium bei Gegenwart von Alkohol im Wasserbad bei aufsteigendem Kühler erhitzt. Wenn das Gemisch einige Zeit gekocht hat, ist die Reaction beendet; es scheidet sich Chlorkalium ab und Sulfocyanbenzyl krystallisiert beim Abkühlen heraus.

Man scheidet den Alkohol durch Destillation ab, nimmt den festen Rückstand mit Wasser auf und reinigt das rückständige Sulfocyanür durch Krystallisation aus Alkohol. Dieser Körper krystallisiert beim Erkalten aus seiner alkoholischen Lösung in langen, ziemlich grossen, weissen, durchsichtigen Prismen; er ist sowohl in kaltem als auch

in warmem Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol löst er sich wenig, aber gut in heissem; in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist er leicht löslich.

Obgleich fest, besitzt der Körper doch einen starken, durchdringenden, an Kresse erinnernden Geruch; sein Geschmack ist scharf und brennend. Er schmilzt bei 36 bis 38° zu einem farblosen Oel, das bei 34° wieder fest wird; er siedet bei 256° und zersetzt sich dabei gegen Ende der Operation theilweise; die ersten Partieen, welche übergehen, sind farblos und erstarren sofort; später geht ein gelb gefärbtes Product über, das nur schwer wieder fest wird.

Der Körper verbindet sich mit Heftigkeit mit gasförmiger und trockner Bromwasserstoffsäure und giebt damit eine krystallisirte, in Aether unlösliche, durch Wasser sofort zersetzbare Verbindung. Rauchende Salpetersäure wandelt ihn in Nitrosulfoeyanür um:



Der Körper gab bei der Analyse 21,42% Schwefel; die Formel $\text{C}_7\text{H}_7 - \text{CNS}$ verlangt 21,47%.

Ich will bemerken, dass Hr. Hofmann zwei mit diesem Körper isomere Verbindungen beschrieben hat.

Nitrosulfoeyan-Benzyl $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{CNS}$.

Ich habe diesen Körper sowohl direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf die vorige Verbindung, als auch durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{Cl}$ auf Rhodankalium unter den oben angegebenen Bedingungen erhalten.

Die bei diesen beiden Reactionen entstehenden Producte sind identisch.

Der Körper krystallisiert aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, weissen, spröden, gegen 70° flüchtigen Nadeln, die sich beim Erhitzen schon vor der Destillation zersetzen.

Löwen, 1869.

214. L. Henry: Ueber die directe Vereinigung von Phosphorchlorür (PCl_3) mit Schwefel.

Hr. Odling führt in seinem ausgezeichneten Handbuch der Chemie*) die Thatsache an, dass sich Sauerstoff und Phosphorchlorür beim Siedepunkt des letzteren direct mit einander verbinden, indem sich dabei Phosphoroxychlorid POCl_3 bildet.

Indem ich mich auf die genauen Analogien, welche Sauerstoff und

*) Odling. A manual of Chemistry. Tom. I, p. 287.