

Bildungsweise entsprechend, als ein zweifach methoxylirtes, vierfach äthoxylirtes Pararosanilin,
 $C_{29}H_{39}N_3O_7 = C_{19}H_{11}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4, N_3, H_2O,$
 auffasst.

Wenn man die einfachen in der vorstehenden Abhandlung niedergelegten Ergebnisse überblickt, so ist man vielleicht kaum geneigt, zu glauben, dass ihre Feststellung viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen hat. Dies ist indessen gleichwohl der Fall gewesen, und es ist mir deshalb eine besondere Freude, den HH. Dr. Georg Körner und Franz Mylius für ihre opferbereite Hülfe, ohne welche ich diese Untersuchung gar nicht hätte ausführen können, meinen besten Dank auszusprechen.

342. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des Sulphydantoin durch Baryhydrat.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
 (Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Sulphydantoin mit Natronlauge wird eine Lösung erhalten, die beim Filtriren das Papier deutlich roth färbt, was, wie Hr. Prof. Maly fand, durch den Eisengehalt des Papiers bedingt ist.

Um nun den die eigenthümliche Eisenreaction veranlassenden Körper zu isoliren, galt es zuerst die Menge des zur Zersetzung nothwendigen Alkalis festzustellen, da ein Ueberschuss desselben einen andern Verlauf der Reaction bedingen oder auf die bereits gebildeten Körper wieder zersetzend einwirken könnte.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Titrirungen ausgeführt.

0.387 g reinen Sulphydantoin wurden mit 20 ccm Natronlauge à ccm. = 18.631 mg Na₂O und etwas Wasser durch eine halbe Stunde im Kölbchen gekocht, und das nicht verbrauchte Natron zurücktitriert, wobei sich ergab, dass 164 mg Na₂O zur Zersetzung nothwendig waren; dies stimmt zu dem Verhältnisse von 1 Molekül Sulphydantoin auf 1 Molekül Na₂O welchem 165 mg entsprechen würden. Ein zweiter Versuch ergab ein übereinstimmendes Resultat:

0.511 g Substanz verbrauchten 271.5 mg Na₂O, berechnet 273 mg.

Da einige weitere Vorversuche zur Annahme berechtigten, dass bei Anwendung von Baryhydrat statt ätzender Alkalien sich die entstehenden Körper leichter isoliren lassen würden, so wurde der Hauptversuch mit Baryhydrat ausgeführt.

50 g reinen, umkrystallisierten Sulphydantoin wurden mit der obigen Verhältnisse entsprechenden Menge Baryhydrat (150 g) und etwa 1 Liter Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt. Die anfangs

klare Lösung schied nach Kurzem eine beträchtliche Menge eines weissen Niederschlages aus, der sich als ein organisches Barytsalz erwies und unter dem Mikroskop betrachtet aus kurzen, dicken und sternförmig verwachsenen Nadelchen bestand.

Nach etwa dreistündigem Kochen, wobei das verdampfende Wasser stets erneuert ward, wurde abfiltrirt und Niederschlag und Filtrat gesondert untersucht.

A) Barytniederschlag. Seine Menge betrug 90 g; er erwies sich als stickstofffrei, aber schwefelhaltig. In Salzsäure gelöst, mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzt, gab er eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe nach einiger Zeit beinahe verschwand. Wurde nun die Lösung in der Eprouvette geschüttelt, so absorbierte sie Sauerstoff aus der Luft, wie man an dem Ansaugen des Fingers erkennen konnte, und die Färbung kehrte mit voller Intensität zurück.

Da das Filtrat diese Reaction nicht zeigte, war also der die Reaction veranlassende Körper nur im Niederschlage enthalten.

Das Salz wurde analysirt:

- 1) 0.449 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0.444 g Bariumsulfat = 58.16 pCt. Barium.
- 2) 0.967 g gaben 0.9535 g Bariumsulfat = 57.99 pCt. Barium.

Der Barytgehalt einerseits und anderseits die Thatsache, dass das Salz schwefelhaltig war, legte die Vermuthung nahe, dass es zu den geschwefelten Abkömmlingen der Glycol- oder Essigsäure gehöre, also wahrscheinlich das basische Barytsalz der von Carius¹⁾ entdeckten, später von Heintz²⁾, Wislicenus³⁾, Claesson⁴⁾ und Anderen näher studirten Thioglycolsäure sei, obwohl anderseits kaum anzunehmen war, dass die so empfindliche und charakteristische Eisenreaction diesen Forschern entgangen sein sollte. Der Formel des basischen thioglycolsauren Bariums entspricht:

Berechnet		Gefunden	
C H ₂ S		I.	II.
for : Ba			
CO O			
Ba	60.35 pCt.	58.16	57.99 pCt.

Ich stellte nun zum Vergleiche nach der Angabe von Claesson (Ann. Chem. Pharm. 187, 113) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kaliumsulhydrat etwas Thioglycolsäure dar und fand die Vermuthung vollkommen bestätigt, denn eine verdünnte Lösung derselben nahm auf Zusatz von etwas Eisenchlorid und Ammoniak so gleich die charakteristische, rothe Farbe an, die beim Schütteln noch intensiver hervortrat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 43.

²⁾ Ebendaselbst 136, 223.

³⁾ Ebendaselbst 146, 145.

⁴⁾ Ebendaselbst 187, 113.

Es handelte sich nun weiter darum, das Barytsalz aus dem Sulphydantoin in ein besser charakterisirtes und reineres Salz zu verwandeln.

Claesson giebt in seiner früher citirten Abhandlung an, dass das basische Bariumthioglycolat durch Kohlensäure in neutrales Salz und Bariumcarbonat zerlegt würde.

Ich suspendirte daher das feingeriebene Salz in Wasser und leitete unter Erwärmung der Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure durch; als nach längerer Einwirkung eine abfiltrirte und ausgewaschene Probe des Niederschlags die bekannte Eisenreaction nicht mehr gab, also sämmtliches basisches Salz in das sehr leicht lösliche, neutrale Barytsalz übergeführt war, wurde abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Der zurückbleibende, dicke Syrup trocknete unter der Luftpumpe zu einer von undeutlich krystallinischen, warzenartigen Aggregaten durchsetzten Masse ein, die später vollkommen undurchsichtig wurde.

Das neutrale thioglycolsäure Barium ist leicht löslich und aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar; es erwies sich als kry stallwasserfrei und verlor bei 100° nichts an Gewicht.

- 1) 0.506 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.368 g Bariumsulfat.
- 2) 0.266 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Bajonettrohr 0.148 g Kohlensäure und 0.0395 g Wasser.
- 3) 0.3085 g gaben 0.22575 g Bariumsulfat.

Der Formel $(HS\cdots CH_2\cdots COO)_2Ba$ entspricht:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	137	42.95	42.77	—
C ₄	48	15.05	—	15.17
H ₆	6	1.88	—	1.65

Da ferner von Claesson die Quecksilberthyoglycolsäure als besonders charakteristisch beschrieben wurde, so verwandelte ich einen Theil des Barytsalzes in dieselbe.

Anfangs wollte jedoch die Darstellung nicht gelingen, indem stets ein dicker, amorpher Niederschlag ausfiel, der bei dem Versuche ihn umzukristallisiren sich zusammen ballte und schliesslich eine halbgeschmolzene, fadenziehende Masse darstellte, die beim Erkalten wieder vollständig erhärtete.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen erhielt ich auf folgende Weise ein sehr schönes Produkt.

Man löst die neutrale Bariumverbindung in heissem Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und setzt nun vorsichtig Quecksilberchloridlösung zu. Dabei entsteht immer zuerst eine leichte Fällung, die sich aber nach Kurzem löst; sobald man bemerkt, dass die Trübung nicht mehr rasch verschwindet, hält man mit dem Zusatze von Sublimat inne. Als bald beginnen sich kleine, lebhaft glänzende Blättchen auszuscheiden, die sich rasch vermehren und bei langsamer Abkühlung ziemlich gross erhalten werden können. Nach dem Trocknen bilden

sie eine silberweisse, atlasglänzende, papierähnliche Masse von sehr hübschem Ansehen, die sich aus Wasser und Alkohol umkristallisieren lässt.

Hat man zu viel Sublimat zugesetzt, so erhält man stets einen amorphen Niederschlag, der jedoch in der Weise wieder verwendet werden kann, dass man ihn durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte Lösung nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs neuerdings vorsichtig in der Wärme mit Sublimat ausfällt.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Quecksilber durch Fällen der heissen, nicht zu concentrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff oder durch Glühen mit Kalk bestimmt.

1. Darstellung.

- I) 0.797 g gaben 0.477 g Schwefelquecksilber.
II) 0.920 - - beim Erhitzen mit Aetzkalk 0.4765 g Quecksilber.

2. Darstellung.

- III) 0.402 - - 0.244 g Schwefelquecksilber.
IV) 0.5565 g - - beim Glühen mit Salpeter und Soda nach dem Ausfällen 0.6722 g Bariumsulfat.

3. Darstellung.

- V) 0.3385 - - 0.205 g Schwefelquecksilber.

Der Formel $\text{Hg}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ entspricht:

	Berechnet	Gefunden
Hg	200 52.36	51.60 51.79 52.32 — 52.20
S	64 16.75	— — — 16.61 —

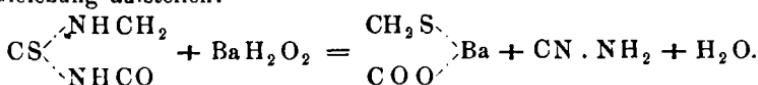
B) Filtrat. Die von dem ursprünglichen basischen Barytniederschlage getrennte Flüssigkeit, welche die Reaction auf Thioglycolsäure nicht gab, wurde durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat eingedampft, der orange Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich der grösste Theil unter Rücklassung von gelber, amorpher Substanz auflöste, die Alkohollösung wieder eingedampft, ausgezogen und dies mehrere Male wiederholt. Da Thierkohle nicht entfärbte, wurden einige Tropfen Bleiessig zugesetzt, wodurch das Filtrat farblos wurde. Der beim schliesslichen Eindampfen der Lösung bleibende Rückstand, zweimal aus kochendem Wasser umkristallisiert, lieferte lange, spissige, schwach gelblich gefärbte Kristalle, deren Lösung, mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure versetzt, sofort den für das Dicyandiamid charakteristischen Niederschlag, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehend, abschied.

Eine mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab ein für das Dicyandiamid stimmendes Resultat.

0.163 g gaben (nach Will-Varrentrapp)	0.1085 g Stickstoff.
Berechnet für $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$	Gefunden
N	66.66 66.59.

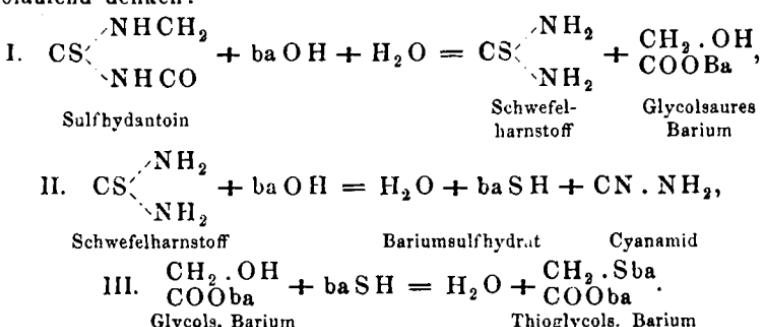
Fasst man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergeben sich als Spaltungsprodukte des Sulfhydantoins durch Barythydrat Thio-

glycolsäure und Dicyandiamid und da man weiter mit ziemlicher Gewissheit annehmen kann, dass das Dicyandiamid erst durch die Einwirkung der alkalischen Lösung auf primär gebildetes Cyanamid entstand, lässt sich für den empirischen Verlauf des Prozesses folgende Gleichung aufstellen:



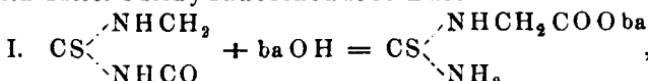
Wie aus diesem Schema hervorgeht, tritt eine Art Wanderung des Schwefelatoms im Sulphydantoin ein, indem sich dasselbe vom Harnstoffreste trennt und mit dem Glycolyl verbunden als Thioglycolsäure erscheint.

Man könnte sich daher den Prozess in folgenden drei Phasen ablaufend denken:

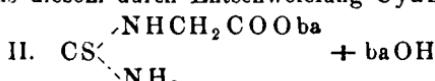


Um diese Annahme durch das Experiment zu prüfen, wurde glycolsäures Barium mit der entsprechenden Menge Bariumsulhydrat gekocht, ohne dass jedoch die Bildung von Thioglycolsäure trotz der ihr eigenthümlichen Eisenreaction dabei nachgewiesen werden konnte.

Ebenso wenig liess sich die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs durch Baryhydrat bewirken. Es bleibt daher nur die Auffassung, dass sich zuerst sulphydantoinsaures Barium:

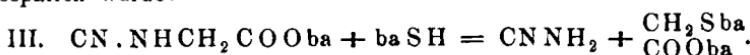


aus diesem durch Entschwefelung Cyanidoessigsäure bilden:



$$= \text{baSH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CN} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{COO} \text{ba}$$

und dass diese durch das gleichzeitig entstandene Bariumsulhydrat sofort in Cyanamid resp. Dicyandiamid und Thioglycolsäure gespalten würde:



Die Bildung von Thioglycolsäure aus Sulphydantoin durch die Einwirkung einer alkalischen Lösung erklärt auch in der einfachsten Weise, warum alle Versuche, das Sulphydantoin zu entschwefeln, um so zu einem Glycolylcyanamid zu kommen, stets zu negativen Resultaten führten.

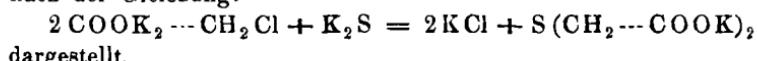
343. Rudolph Andreasch: Ueber eine der Thioglycolsäure eigen-thümliche Eisenreaction.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorstehenden Abhandlung wurde erwähnt, dass die aus Sulphydantoin durch Baryhydrat entstehende, sowie die aus Mono-chloressigsäure und Kaliumsulphydrat erhaltene Thioglycolsäure auf Zusatz von Eisenchloridlösung und Ammoniak eine dunkelrothe Färbung geben.

Da aber bei der letzteren Darstellungsweise neben Thioglycolsäure gleichzeitig beträchtliche Mengen der durch Schulze¹⁾ entdeckten Thiodiglycolsäure entstehen, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass den von mir analysirten Salzen noch eine kleine Menge von thiodiglycolsaurem Salze beigemischt gewesen wäre, und dass gerade diese Säure es sei, der eigentlich die Eisenreaction zukomme. Um darüber Gewissheit zu erlangen ward Thiodiglycolsäure nach der Gleichung:



2 Mol. chloressigsaurer Kalis, in Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfid versetzt, und das Gemisch eingedampft, wobei keine Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Das zurückbleibende Gemenge von Chlorkalium und thiodiglycolsaurem Kali wurde nach der Angabe von Wislicenus²⁾ wiederholt mit kochendem, 95 prozentigem Alkohol extrahirt; der abfiltrirte Alkohol setzte ein Salz in feinen Nadeln ab. Da es noch beigemengtes Chlorkalium enthielt und von diesem durch Umkristallisiren aus Alkohol nicht leicht zu trennen war, so verwandelte ich dasselbe in das Silbersalz dadurch, dass ich aus der stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung zunächst das Chlor durch überschüssiges Silbernitrat fällte, das Filtrat mit Ammoniak übersättigte und die schwach erhitze Lösung nun vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisierte. Dabei schied sich das Silbersalz in feinen, mikroskopischen Nadeln ab; es ist in

¹⁾ Gmelin's Handbuch. Supplement, S. 829.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 156.