

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 Sulphydantoins durch Barythydrat.

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 Titirungen ausgeführt.

0.387 g reinen Sulphydantoins wurden mit 20 ccm Natronlauge à ccm. = 18.631 mg Na_2O und etwas Wasser durch eine halbe Stunde im Kölbchen gekocht, und das nicht verbrauchte Natron zurücktitrirt, wobei sich ergab, dass 164 mg Na_2O zur Zersetzung nothwendig waren; dies stimmt zu dem Verhältnisse von 1 Molekül Sulphydantoin auf 1 Molekül Na_2O welchem 165 mg entsprechen würden. Ein zweiter Versuch ergab ein übereinstimmendes Resultat:

0.511 g Substanz verbrauchten 271.5 mg Na_2O , berechnet 273 mg.

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

50 g reinen, umkrystallisirten Sulphydantoins wurden mit der dem obigen Verhältnisse entsprechenden Menge Barythydrat (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 Epruvette geschüttelt, so absorbirte 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 Carius ¹⁾ entdeckten, später von Heintz ²⁾, Wislicenus ³⁾, Claesson ⁴⁾ 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	
für	$\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ S} \\ \vdots \\ \text{CO O} \end{array} \text{Ba}$	I.	II.
	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 Kaliumsulfhydrat etwas Thioglycolsäure dar und fand die Vermuthung vollkommen bestätigt, denn eine verdünnte Lösung derselben nahm auf Zusatz von etwas Eisenchlorid und Ammoniak sogleich die charakteristische, rothe Farbe an, die beim Schütteln noch intensiver hervortrat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 43.

²⁾ Ebendasselbst 136, 223.

³⁾ Ebendasselbst 146, 145.

⁴⁾ Ebendasselbst 187, 113.

Es handelte sich nun weiter darum, das Barytsalz aus dem Sulfhy-
dantoin 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 lei-
tete unter Erwärmen 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 durch-
setzten Masse ein, die später vollkommen undurchsichtig wurde.

Das neutrale thioglycolsaure 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 Bajonnet-
rohr 0.148 g Kohlensäure und 0.0395 g Wasser.
- 3) 0.3085 g gaben 0.22575 g Bariumsulfat.

Der Formel $(\text{HS} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COO})_2 \text{Ba}$ entspricht:

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
Ba	137	42.95	42.77	—	43.04
C ₄	48	15.05	—	15.17	—
H ₆	6	1.88	—	1.65	—

Da ferner von Claesson die Quecksilberthioglycolsäure
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
umzukrystallisiren sich zusammen ballte und schliesslich eine halbge-
schmolzene, 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 Quecksilberchlorid-
lösung 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 Zusatz von Sublimat
inne. Als bald beginnen sich kleine, lebhaft glänzende Blättchen aus-
zuscheiden, 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 umkrystallisiren 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 Fällern 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 $\text{Hg}(\text{S} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{COOH})_2$ 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 umkrystallisirt, lieferte lange, spiessige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, 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.

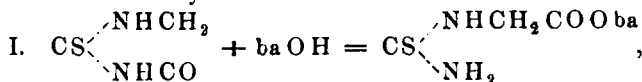
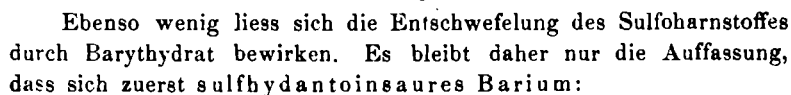
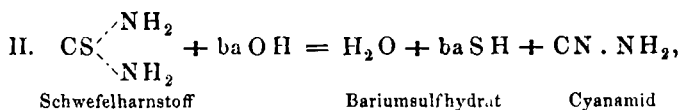
0.163 g gaben (nach Will-Varrentrapp) 0.1085 g Stickstoff.

	Berechnet für $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$	Gefunden
N	66.66	66.59.

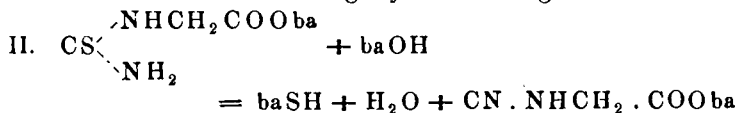
Fasst man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergeben sich als Spaltungsprodukte des Sulfhydanthions durch Barythydrat Thio-

$$\text{CS} \begin{array}{c} \nearrow \text{NHCH}_2 \\ \searrow \text{NHCO} \end{array} + \text{BaH}_2\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{S} \\ \searrow \text{COO} \end{array} \text{Ba} + \text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

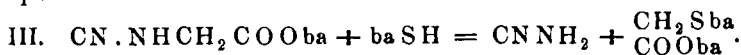
Man könnte sich daher den Process in folgenden drei Phasen ablaufend denken:



aus diesem durch Entschwefelung Cyamidoessigsäure bilde:



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



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

343. Rudolph Andreasch: Ueber eine der Thioglycolsäure eigenthümliche 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 Sulfhydanthoin durch Barythydrat entstehende, sowie die aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat 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:

$2 \text{ COOK}_2 \text{---CH}_2\text{Cl} + \text{K}_2\text{S} = 2 \text{ KCl} + \text{S}(\text{CH}_2\text{---COOK})_2$
dargestellt.

2 Mol. chloressigsauren 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, 95procentigem Alkohol extrahirt; der abfiltrirte Alkohol setzte ein Salz in feinen Nadeln ab. Da es noch beigemengtes Chlorkalium enthielt und von diesem durch Umkrystallisiren 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 neutralisirte. Dabei schied sich das Silbersalz in feinen, mikroskopischen Nadeln ab; es ist in

¹⁾ Gmelin's Handbuch. Supplement, S. 329.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 156.