

lischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid ein und dasselbe Resorcin-trisazobenzol liefern, so kann diesem letzteren nur die Konstitutionsformel III zukommen. Die Untersuchung über diese Trisazoverbindung wird fortgesetzt.

Cornell-Universität, Chem. Laboratorium, 22. Juni 1907.

447. P. Walden: Zur Darstellung aliphatischer Sulfocyanide, Cyanide und Nitrokörper.

(Eingegangen am 1. Juli 1907.)

Meine ausgedehnten Studien »über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel¹⁾ haben ergeben, daß die aliphatischen Sulfocyanide (z. B. Methylrhodanid, Äthylrhodanid), Cyanide (Acetonitril, Propionitril) und Nitrokörper (z. B. Nitromethan) als sogenannte indifferente Medien für die physikalisch-chemischen Untersuchungen von weitreichender Bedeutung sind. Salzen gegenüber besitzen sie ein oft erhebliches Lösungsvermögen und eine große dissoziierende Kraft, und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen sie in hohem Maße. Der allgemeineren Verwendung dieser Körper steht jedoch ein großes Hindernis im Wege, nämlich ihre Kostbarkeit. Diese Faktoren haben mich veranlaßt, nach einer Methode zu suchen, welche, mit relativ billigen Ausgangsmaterialien operierend, in einfacher Weise zu größeren Mengen dieser schätzenswerten²⁾ Lösungsmittel führen sollte.

Ein solches reaktionsfähiges und in den letzten Jahren leicht zugängliches Ausgangsmaterial ist das Dimethylsulfat, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$; sein nächstes Homologe, das Diäthylsulfat, $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist leider ein weit kostspieligeres Präparat. Beide Ester der Schwefelsäure, insbesondere das Methylervat, setzen sich nun bei niedriger Temperatur mit konzentrierten, wässrigen Lösungen der Alkalicyanide, bezw. -rhodanide und -nitrite (z. B. KCN, bezw. KSCN und KNO_2) leicht um und liefern in befriedigender Ausbeute die entsprechenden alkylierten Cyanide, Rhodanide und Nitrokörper. Da diese Darstellung bisher nicht bekannt zu sein scheint, so erlaube ich mir nachstehend auf dieselbe hinzuweisen. Erwähnen möchte ich noch, daß nach

¹⁾ Vergl. Ztschr. für physikal. Chem. **43** [1903]; **54** [1906]; **58** [1907]; **59** [1907].

²⁾ Die Nitrile und Rhodanide werden als giftig angesprochen, jedoch habe ich trotz andauernden Arbeitens mit diesen Körperklassen bisher keinerlei Gesundheitsschädigung erfahren.

Weinland und Schmid¹⁾) auch die Metallhalogenide auf Dialkylsulfate in ähnlich einfacher Weise reagieren und leicht zu Halogenalkylen führen.

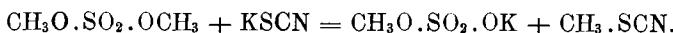
Die eingeschlagene Arbeitsart war die folgende.

I. Darstellung von Methyl- und Äthylrhodanid.

Zwecks Darstellung von Methylrhodanid, CH_3SCN , wird 1 Mol (= 97 g) getrocknetes Rhodankalium in 50 g Wasser gelöst; zu der noch kalten Lösung bringt man, etwa in drei Abständen, 1 Mol (= 126 g) Dimethylsulfat. Nach jedesmaligem Einbringen des letzteren wird der flüssige Kolbeninhalt heftigst geschüttelt, wobei eine allmähliche Erwärmung der Masse eintritt, die bei schneller Zugabe des ganzen Esters sich erheblich steigert. Durch Kühlen unter der Pumpe kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. Nach ungefähr einer Viertelstunde ist der Prozeß beendet. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbad wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, wobei das gebildete Methylrhodanid als Ölschicht oben sich ansammelt. Dieses Öl wird sorgfältig von der wäßrigen Salzlösung getrennt, mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Es resultieren 59—60 g nahezu konstant siedendes Methylrhodanid. Ausbeute 80—81 %.

Bringt man zu der wäßrigen Salzlösung ein weiteres Mol (= 97 g) Rhodankalium, um etwa auch die zweite Methylgruppe an den Rhodanrest zu binden, so tritt selbst bei andauerndem Erhitzen der Lösung im Wasserbade und nachherigem Abdestillieren der ganzen Wassermenge (unter verminderter Druck und bis zum Erstarren des Kolbeninhaltes) keine Neubildung des Methylrhodanids ein. Die Reaktionsgleichung ist also:



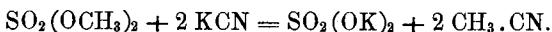
Zum Äthylrhodanid gelangt man, wenn man 1 Mol (= 97 g) Rhodankalium, das in 50 g Wasser gelöst wird, in der oben geschilderten Weise mit 1 Mol (= 154 g) Diäthylsulfat zur Umsetzung bringt. Die nachher abgetrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Ölschicht liefert beim Destillieren rund 75 g Äthylrhodanid. Ausbeute 87 %.

II. Darstellung von Acetonitril und Propionitril.

1 Mol gepulvertes Cyankalium (= 65 g) wird in etwa 50—60 g Wasser nahezu gelöst; zu dieser Lösung bringt man in drei Portionen 1 Mol (= 126 g) Dimethylsulfat, wobei jedesmal intensiv geschüttelt

¹⁾ Weinland und Schmid, diese Berichte **38**, 2327 [1905].

wird. Die Wechselwirkung tritt hierbei ohne äußere Wärmezufuhr ein; im Gegenteil, es muß für Kühlung durch Eiswasser Sorge getragen werden, da bei schnellem Arbeiten die Reaktionswärme das gebildete Acetonitril zum Sieden bringt. Die milchige Flüssigkeit wird alsdann im kochenden Wasserbad gebrochen destilliert, wobei zwischen 76—82° an rohem (wässrigem) Acetonitril etwa 41 g übergehen. Die im Kolben verbleibende wässrige Salzlösung wird vorsichtig mit einem weiteren Mol (= 65 g) Cyankalium versetzt und im Wasserbade am Kühler erwärmt. Der Kolben muß groß gewählt und die Erwärmung gelinde gesteigert werden, da durch die Reaktionswärme leicht ein zu stürmischer Verlauf der Umsetzung (Überschäumen) bewirkt wird. Durch Abkühlen und neues Erwärmen kann die Reaktionsgeschwindigkeit leicht geregelt werden. Bei richtiger Führung des Prozesses genügt die Selbsterwärmung des Gemisches, um ein gleichmäßiges Abdestillieren des Acetonitrils auch ohne äußere Erwärmung zu bewirken. Wenn die Destillation nachläßt, wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad versenkt und alles bis zum Erstarren des Reaktionsproduktes abdestilliert. Das zwischen 77—82° übergehende Destillat wiegt wiederum 40—44 g. An rohem (wasserhaltigem) Acetonitril erhält man eine der theoretischen, auf das reine Acetonitril berechneten, gleichkommende Menge. Die weitere Reinigung geschieht auf dem üblichen Wege. Der Reaktionsverlauf ist daher:



Zwecks Darstellung des Propionitrils aus Cyankalium und Dimethylsulfat verfährt man in analoger Weise; die Reaktion verläuft weniger stürmisch und erfordert eine äußere Wärmezufuhr.

III. Nitromethan

wird erhalten, wenn man z. B. 1 Mol Kaliumnitrit ($\text{KNO}_2 = 85 \text{ g}$) in 30 g Wasser löst und vorsichtig mit einem Mol (= 126 g) Dimethylsulfat versetzt. Durch häufiges intensives Schütteln der Reaktionsmasse tritt Selbsterwärmung und Schäumen (Bildung von Stickstoffoxyden) ein, infolgedessen für Kühlung durch kaltes Wasser gesorgt werden muß. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, bringt man in den Kolben ein weiteres Mol (= 85 g) Kaliumnitrit und bewirkt — durch erneutes intensives Schütteln der Lösung — das Verschwinden der oben schwimmenden Schicht des Dimethylsulfats. Als dann unterwirft man den Kolbeninhalt einer Destillation (eventuell unter vermindertem Druck); hierbei geht an der Luft zwischen 80—90° ein farbloses Destillat über, das etwa 50 g wiegt und wasserhaltiges Nitromethan repräsentiert. Nach dem Trocknen desselben durch entwässer-

tes Calciumchlorid erhält man 30—35 g (= 50—57 %) zwischen 100—101° siedendes Nitromethan.

Die Wechselwirkung zwischen Dimethylsulfat und Kaliumnitrit (sowie Natriumnitrit) verläuft demnach nicht ganz glatt, indem durch teilweise Hydrolyse des Dialkylsulfats eine Zersetzung des Nitrits Platz greift. Diäthylsulfat wirkt wiederum träger als Dimethylsulfat. Die Reaktion entspricht im allgemeinen dem Schema:



Die physikalisch-chemische Untersuchung dieser Reaktionen behalte ich mir noch vor.

Riga. Polytechnikum, 16./29. Juni 1907.

448. Arnold Jacobsen und Georg Landesen:
Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei
der Elementaranalyse.

(Eingegangen am 5. Juli 1907.)

Bei Gelegenheit einiger Arbeiten mit Palladium brachten den einen von uns die dieses Metall so besonders auszeichnenden Eigenschaften auf den Gedanken, daß dasselbe mehr als Platin geeignet sein dürfte, als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse zu dienen. Seine leichte Oxydierbarkeit bei höherer Temperatur und ebenso leichte Reduzierbarkeit bei weiterer Temperatursteigerung oder Gegenwart von oxydablen Substanzen, ferner seine Fähigkeit, bei Rotglut Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, unter Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Metall, welcher bei genügendem Luftzutritt dann leicht und vollständig verbrannt werden kann, forderten geradezu zu Versuchen in dieser Richtung auf. Später fanden wir bei M. Dennstedt¹⁾ die Bemerkung, man könne Platinquarz oder Palladiumquarz als Katalysator bei der Elementaranalyse verwenden, doch nirgends eine Angabe, daß er oder sonst jemand letzteres versucht hätte.

Bei den nun unternommenen Versuchen waren wir bestrebt, der Kontaktsubstanz eine möglichst große Oberfläche zu erteilen und dann dafür zu sorgen, daß die über die Kontaktsubstanz streichenden Gase und Dämpfe auch in möglichst ausgedehnte Berührung mit derselben zu kommen gezwungen wären, um auf diese Weise dem Oxydations-

¹⁾ Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Bd. IV [1899] der »Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von Prof. Dr. F. Ahrens«, S. 100 und 103.