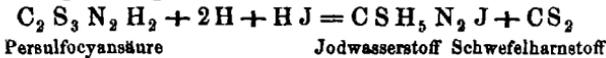


103. L. Glutz: Ueber Persulfocyansäure und Pseudoschwefelcyan.
(Eingegangen am 8. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

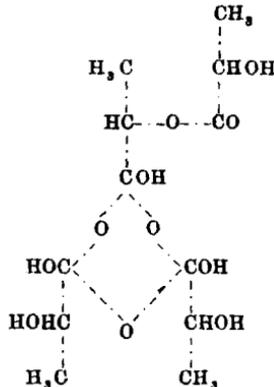
Persulfocyansäure. Thatsachen, welche über die chemische Constitution der Persulfocyansäure (Ueberschwefelblausäure, Xanthanwasserstoffsäure, $C_2 S_3 N_2 H_2$) Aufschluss geben könnten, liegen, meines Wissens, bis jetzt keine vor. Ihre Entstehung ist vor langen Jahren von Wöhler, Liebig und später von Völkel eingehend untersucht worden. Die damaligen Arbeiten haben ausserdem die empirische Formel und den sauern Charakter der Verbindung festgestellt.

Ich habe die Persulfocyansäure der Wirkung zweier reducirenden Mittel unterworfen und bin dabei zu einem Reductionsproduct gelangt, dessen chemische Constitution sehr wohl bekannt ist, zu Schwefelharnstoff

Nascirende Jodwasserstoffsäure aus Jodphosphor bewirkt ein rasches Verschwinden der sonst schwer löslichen Persulfocyansäure. Die auftretenden Spaltungsproducte bestehen aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und einer, aus der gehörig concentrirten klaren Mutterlauge in schuppenförmig übereinandergeschobenen Krystallen sich ablagernden Substanz. Dieser Reductionskörper enthält Jod. Die analytischen Daten stimmen auf die Formel: $C S H_5 N_2 J$ und sein chemisches Verhalten auf eine Verbindung von der Constitution des jodwasserstoffsäuren Schwefelharnstoff, $\left. \begin{array}{l} C S H_2 N \\ H_2 \end{array} \right\} N H J$. Die Bildungsgleichung ist folgende:



wirklich aus chemischen Moleculen von der Zusammensetzung $C_{11} H_{22} O_{11}$ besteht, eine Constitutionsformel bauen, z. B.:



Es ist leicht zu sehen, dass hier, je nachdem man einen Theil oder alle (?) Bruchstücke als der Aethylenmilchsäure zugehörig annehmen will, noch verschiedene Abänderungen möglich sind. E.

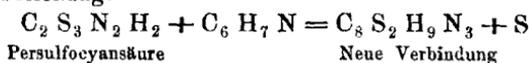
Der Schwefelwasserstoff, sicherlich ein secundäres Zersetzungsproduct, stammt vom Schwefelkohlenstoff her.

Der jodwasserstoffsäure Schwefelharnstoff ist im Wasser sehr leicht löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber, neben dem Jodsilber, sehr deutlich den von Reynolds beschriebenen charakteristischen Niederschlag von salpetersaurem Schwefelharnstoff.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wirkt auf die Persulfocycansäure wie Jodphosphor. Es entsteht neben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff chlorwasserstoffsaurer Schwefelharnstoff: $C_2 H_4 N_2 H Cl$. Aus der vom unangegriffenen Zinn abgegossenen Lösung krystallisirt ein schwerlösliches Zinndoppelsalz heraus. Nach Entfernung des Zinns hinterlässt das Filtrat beim Eindampfen das Salz in Gestalt einer weissen Krystallmasse. Die concentrirte wässrige Lösung davon giebt mit $Pt Cl_4$ dem Aussehen und der Zusammensetzung nach dieselbe Doppelverbindung wie der freie Schwefelharnstoff. Eine Platinbestimmung ergab 43,50 pCt. Pt., Reynolds fand 43,18 pCt. Pt. Nach den Angaben Reynolds (Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 150 S. 224) verbindet sich der freie Schwefelharnstoff nicht direct mit Salzsäure. Indirect erfolgt diese Vereinigung leicht.

Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung des Schwefelharnstoffs mit einer frisch bereiteten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung versetzt und nachher das Zinn mit $H_2 S$ ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess eine weisse Krystallmasse, die sich, dem Aussehen und chemischen Verhalten nach, in nichts von derjenigen aus Persulfocycansäure unterschied. Die Niederschläge, welche beide mit $Hg Cl_2$, $Sn Cl_2$, $Pt Cl_4$, $Ag NO_3$ und $NO_3 H$ geben, lassen sich nicht von einander unterscheiden.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Persulfocycansäure gegen Anilin. Erhitztes Anilin löst ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an Persulfocycansäure auf. Dabei entweichen geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Wenn die angegebene Quantität der Säure zugesetzt ist, erstarrt die gelbbraune Flüssigkeit zu einer grauen teigartigen Masse, welche beim Erkalten ganz fest wird. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und von einem ungelösten kleinen Rest abfiltrirt. Die in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen ausgeschiedene Substanz gab, nach fünfmal wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, übereinstimmende analytische Resultate auf die Formel: $C_8 S_2 H_9 N_3$. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten neben dem im Ueberschuss angewandten Anilin unkrystallisirbare Nebenproducte, welche nach Verjagung des Alkohols beim Erkalten braun gefärbte zähe Gummi bilden. Die Bildung des krystallisirten Productes verdeutlicht die beigegebene Gleichung:



Der abgespaltene Schwefel ist nur zum kleinsten Theil in Form von Schwefelwasserstoff ausgetreten. Jedenfalls bemächtigt sich seiner das im Ueberschufs befindliche Anilin und bildet damit die in den alkoholischen Mutterlaugen restirenden amorphen Substanzen.

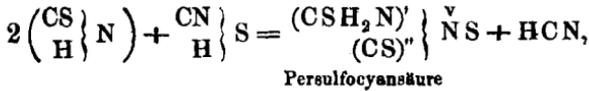
Eine in diesen Berichten (Jahrg. II S. 341) von Merz und Weith veröffentlichte Beobachtung constatirt, dass Schwefel und Anilin bei höherer Temperatur auf einander einwirken. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften; Ammoniak und Natronlauge nehmen dieselbe auf und scheiden sie beim Ansäuern als flockige weisse Masse wieder ab. Mit Säuren vermag sie sich direct nicht zu vereinigen. Die salzsaure Verbindung entsteht dagegen beim Kochen mit einer verdünnten wässerigen Eisenchloridlösung. Die Substanz löst sich bei fortgesetztem Kochen allmählich darin auf, währenddem die sonst helle Flüssigkeit sich trübt. Die erkaltende Lösung scheidet das Salz: $C_8S_2H_9N_3HCl$ in zolllangen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Mit schwefelsaurem Eiseroxyd erhält man die leichter lösliche schwefelsaure Verbindung.

Die wässerige möglichst concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsäuren Verbindung giebt mit $PtCl_4$ ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, mit $HgCl_2$ und $SnCl_2$ weisse, unter dem Mikroskop deutlich krystallisirte Niederschläge, mit oxalsaurem Ammoniak ein Netzwerk langer Nadeln. Das mit Rhodankalium erhaltene ziemlich schwer lösliche Salz krystallisirt in orthorhombischen Formen und die ebenfalls schwer lösliche salpetersaure Verbindung in zu Warzen vereinigten Nadelchen.

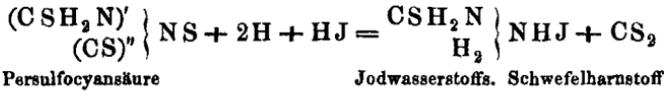
Um sich über die chemische Constitution der beschriebenen Verbindungen eine richtige Vorstellung zu machen, ist es nothwendig, die Entstehungsweise der Persulfocycansäure genauer ins Auge zu fassen. Diese Säure bildet sich aus der Rhodanwasserstoffsäure nach der empirischen Gleichung $3(CNSH) - HCN = C_2S_3N_2H_2$. Die Atomgruppierung der Rhodanwasserstoffsäure wird allgemein durch die Formel $\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \left\{ S \right.$ ausgedrückt. Das damit isomere primäre Senföl $\begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \left\{ N \right.$ ist bis jetzt noch nicht isolirt. Aber man weiss, dass die Umlagerung der Gruppe $\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \left\{ S \right.$ in $\begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \left\{ N \right.$ unter geeigneten Umständen stattfindet. Ein eclatanter Fall dieser Art ist die Bildung des Senföls aus Jodallyl und Rhodankalium. Besonders wichtig aber ist das Verhalten der Rhodanwasserstoffsäure zu nascirendem Wasserstoff. A. W. Hofmann hat gezeigt, dass dabei ein Theil der Säure in das isomere Senföl umgewandelt wird (diese Berichte Jahrg. I S. 169).

Bei der Persulfocycansäurebildung wird sehr wahrscheinlich dieselbe Umwandlung eines Theiles der Rhodanwasserstoffsäure voraus-

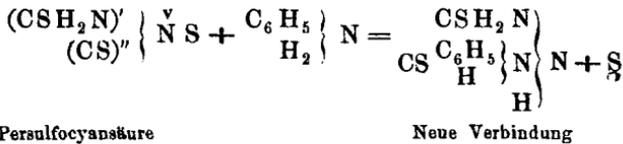
gehen. Die Bildung der Säure kann dann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



und diejenige des jodwasserstoffsäuren Schwefelharnstoffs aus der Persulfocycansäure mit der Gleichung:

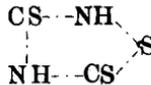


Bei der Entstehung der Anilinsubstanz wird der loser gebundene Schwefel durch das hinzutretende Anilin einfach abgestossen.



Die Verbindung kann man demgemäss als einen substituirten geschwefelten Harnstoff betrachten.

Unter den Vorstellungen, die man sich von der Atomlagerung der Persulfocycansäure noch machen kann, scheint mir auch die folgende Beachtung zu verdienen:



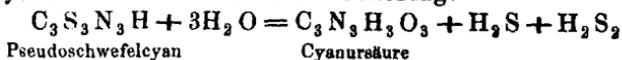
Die Thatsachen der vorliegenden Arbeit lassen sich damit ebenfalls ungezwungen erklären.

Pseudoschwefelcyan. Die Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans ist nicht sicher festgestellt. Laurent und Gerhardt haben den Körper sauerstofffrei angenommen und die Ansicht ausgesprochen, dass das Pseudoschwefelcyan eine Persulfocycansäure sei, dessen eines Wasserstoffatom durch (CN) ersetzt ist: $\text{C}_2\text{S}_3\text{N}_2\text{HCN}$.

Die Behandlung dieser amorphen unlöslichen Substanz mit Jodphosphor und mit Zinn und Salzsäure blieb ohne allen Erfolg. Unter Druck und bei höherer Temperatur wirkt dagegen mässig concentrirte Chlorwasserstoffsäure verändernd darauf ein.

Das Pseudoschwefelcyan wurde damit mehrere Stunden lang bei 130—140° C. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Umwandlungsproducte bestanden aus Cyanursäure, Wasserstoffsupersulphid, Schwefelwasserstoff und Chlorammonium. Der Salmiak ist augenscheinlich ein secundäres Zersetzungsproduct der Cyanursäure, welche bei der hohen

Temperatur theilweise in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt wurde. Die Cyanursäure entsteht nach der Gleichung:



Ihre Bildung beweist, dass das Molekül des Pseudoschwefelcyan drei Kohlenstoffatome enthält.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

104. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinverbindungen.

(Eingegangen am 11. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

II.

Ueber die Chlor- und Bromnitro-Aether des Glycerins.

In seiner Eigenschaft als dreiatomiger Alkohol muss das Glycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ mit der Salpetersäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{HO}$) so gut, als mit anderen einbasischen Säuren, als Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w. drei verschiedene Aether bilden:

Mononitro-Glycerin oder Glycerinmononitrit $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup (\text{HO})_2 \\ \diagdown (\text{NO}_2)\text{O} \end{matrix}$

Dinitro-Glycerin oder Glycerindinitrit $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup (\text{HO}) \\ \diagdown [(\text{NO}_2)\text{O}]_2 \end{matrix}$

Trinitro-Glycerin oder Glycerintrinitrit $\text{C}_3\text{H}_5 [(\text{NO}_2)\text{O}]_3$.

Von diesen drei Derivaten ist das letztere allein bekannt. Es ist das der Körper, der mit Unrecht Nitroglycerin genannt wird, und der in den letzten Jahren eine so schreckliche und traurige Berühmtheit erlangt hat.

Man darf nicht hoffen, den Mononitro- und den Dinitro-Aether des Glycerins durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin zu erhalten. Diese beiden Körper wirken sehr heftig aufeinander ein, und unter den Bedingungen, unter welchen sich die Aetherbildung vollzieht, ist die Reaction eine vollständige und es entsteht bekanntlich das Trinitro-Derivat.

Ich habe mich bemüht, diese Lücke auszufüllen, indem ich nicht das Glycerin selbst, sondern seine unvollständigen Chlorwasserstoffsäure-Aether, das Mono- und Dichlorhydrin der Einwirkung von Salpetersäure unterwarf.

Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Nitroglycerins; in eine zweckmässig abgekühlte Mischung von nahezu gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Mono- oder Di-Chlorhydrin in kleinen Portionen eingetragen; man schüttelt dann heftig um; die beiden Flüssigkeiten vermischen sich, ohne gelöst zu werden, und nach einiger Zeit schwimmt das Chlor-nitroglycerin als ölige Schicht oben auf der Flüssigkeit.