

jetzt schon mitzuthellen, dass es mir gelungen ist durch jene Reactionen auf trockenem wie auf nassem Weg Ultramarine darzustellen, welche Kalium, Natrium, Lithium etc. an Stelle des Silbers enthalten und eine blaue oder grüne Farbe besitzen.

Die Wirkung der Chloralkalien ist eine verschiedene, je nachdem das Kochen des Silber-Ultramarins mit ihren Lösungen in offenen oder geschlossenen Gefässen ausgeführt wird, oder wenn man die Umsetzung auf trockenem Weg, durch Schmelzen, bewerkstelligt. In allen Fällen tritt Silber aus. Brom- und Jodalkalien reagiren leichter wie die Chloride und liefern Produkte von reinerer Farbe. Beim Kochen in offenen Gefässen hinterbleibt bei Anwendung von NaCl oder KCl zunächst Chlorsilber und anscheinend unverändertes Silber-Ultramarin; beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren oder beim Schmelzen mit trocknen Haloidalkalien entstehen sofort grüne oder blaue Substitutionsprodukte, Chlorthiumlösung wirkt sogar schon in der Kälte auf solche Weise.

Den Verlauf aller dieser Reactionen verfolge ich auch weiterhin Schritt für Schritt durch die Analyse.

Darmstadt, 11. Juli 1877.

Laboratorium des Polytechnikums.

351. Peter Claesson: Ueber die Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März 1876 vom Verfasser.)

(Eingegangen am 13. Juli 1877.)

I. Ueber Rhodanessigsäure.

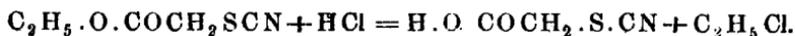
Heintz¹⁾ hat durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chlor-essigäther einen Körper bekommen, den er Sulfoeyanessigäther nannte. Aus diesem Aether konnte er jedoch durch Einwirkung der Alkalien keine Salze der Sulfoeyanessigsäure erhalten. Er fand aber, dass Säuren, namentlich Salzsäure, den Aether leicht lösten. Hierdurch erhielt er eine gut krystallisirte Säure, welche er den Analysen zufolge als Sulfoeyanessigsäure ansah. In der Mutterlauge waren noch zwei andere Säuren. Zugleich zeigte er, dass bei Destillation der Sulfoeyanessigäther in der Retorte ein Körper mit derselben Zusammensetzung wie diese zurückbleibt, der aber fest war. Er nannte diesen Körper Pseudosulfoeyanessigäther.

Wie ich im Folgenden zeigen will, ist Heintz's Sulfoeyanessigsäure identisch mit Volhard's²⁾ Senfölessigsäure, und sein Pseudosulfoeyanessigäther eine polymere Form des Sulfoeyanessigäthers.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 22.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie 1874, 6.

Es kam mir unwahrscheinlich vor, dass Salzsäure, wie Heintz annimmt, in folgender Weise einwirken sollte:



Viele Umstände, namentlich dass ich fand, dass die entstandene Säure einer isomeren Form angehörte, und dass bei der Reaction viele Nebenprodukte sich bildeten, dass ich das Auftreten von Chloräthyl nicht zeigen konnte, berechtigten mich zu der Annahme, dass die Einwirkung von Salzsäure in ganz anderer Weise, als wie Heintz annimmt, vor sich geht.

Bei Wiederholung des Heintz'schen Versuches fand ich, dass Wasser eine nothwendige Bedingung war für die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Aether. Ich folgerte hieraus, dass der eigentliche Verlauf der Reaction in Aufnahme von Wasser liegt und dass die Senfölessigsäure nur ein secundäres Produkt ist. Meine späteren Untersuchungen haben auch dieses bestätigt.

Die wahre Sulfocyanessigsäure und ihre Salze stellte ich in folgender Weise her. Krystallisirte Monochloressigsäure wurde in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt und die berechnete Menge krystallisirtes Rhodankalium zugesetzt. Die Reaction tritt sogleich ein, was man daran sieht, dass die Temperaturerniedrigung beim Auflösen von Rhodankalium nur ein paar Grade ausmacht. Nach Verlauf einiger Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einer beinahe festen Masse von den ausgeschiedenen Kali- und Natronsalzen der Rhodanessigsäure zugleich mit Natrium- und Kaliumchlorid. Nachdem die auskrystallisirte Masse von Mutterlauge wohl befreit war, wurden die rhodanessigsäuren Salze mit siedendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirten sie beinahe vollständig aus. In dieser Weise wurden etwa 60 pCt. der berechneten Menge erhalten. Die Mutterlauge wird beim Abdampfen erst roth und zuletzt schwarz und undurchsichtig. Zugleich entwickelt sich ein blausäureähnlicher Geruch und Blasen von Kohlensäure steigen auf. Die Färbung rührt von kleinen Mengen einer Säure her, deren Salze schwarz und undurchsichtig sind. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält noch als Hauptgemenge rhodanessigsäure Salze, zugleich aber kleine Mengen von Thioglycolsäure und der im folgenden Aufsatz erwähnten Carbaminthioglycolsäure, deren Alkalisalze unkrystallisirbar sind. Da diese Säuren bei der Einwirkung von Basen und Säuren auf die rhodanessigsäuren Salze entstehen, ist ihr Auftreten in der Mutterlauge leicht zu erklären. Glycolsäure, Thioglycolsäure, Bernsteinsäure und isomere oder polymere Formen von Rhodanessigsäure wurden vergebens gesucht. Ich folgere daraus, dass keine anderen primären Produkte als Rhodanessigsäure bei dieser Reaction gebildet wurden.

Die Einwirkung von Rhodankalium auf die Aetherarten der Rhodanessigsäure ist ganz dieselbe wie die nun erwähnte. Wird Chlor-essigäther zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Rhodankalium gesetzt, so wird sogleich Chlorkalium gefällt unter Bildung von Aether der Rhodanessigsäure.

Die freie Rhodanessigsäure nimmt äusserst leicht Wasser auf und geht in die Carbaminthioglycolsäure über. Sie kann darum nicht in gewöhnlicher Weise aus ihren Salzen hergestellt werden. In folgender Weise aber gelangt man leicht zum Ziel. Die abgekühlte Lösung des Natriumsalzes wird mit verdünnter Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt und unmittelbar danach mit Aether extrahirt. Der Aether nimmt dabei die Säure auf. Nachdem die ätherische Lösung mit Chlorcalcium wasserfrei gemacht ist, wird der Aether über Schwefelsäure verdunstet. Hierbei krystallisirt etwas von der Carbaminthioglycolsäure aus. Da diese Säure in Aether beinahe unlöslich ist, wird sie durch wiederholtes Lösen in wasserfreiem Aether leicht entfernt. Die Rhodanessigsäure ist ein unkrySTALLISIRbares, farb- und geruchloses, dickflüssiges Oel. Sie geht mit den rhodanessigsäuren Salzen identische Reactionen und zeigt sich dadurch als die wahre Rhodanessigsäure. Bei gelindem Erwärmen geht sie in einen porcellanartigen, auch in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Körper über, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die Rhodanessigsäure hat. Ich habe diese Säure noch nicht näher untersucht. Jedenfalls muss sie eine polymere Form sein. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sternförmig gruppirten Nadeln.

Wegen des leichten Uebergangs in Thioglycolsäure bei Einwirkung von Salzen vieler Metalle können nur wenige Salze dieser Säure hergestellt werden. Diese sind in Wasser löslich, krystallisiren zum grössten Theil wohl und reagiren neutral. Mit Metallen vereinigt konnte die Säure weder in isomere oder polymere Formen noch in Carbaminthioglycolsäure übergeführt werden.

Das Natriumsalz $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus Wasser in viereckigen, wohl ausgebildeten Prismen. Es ist auch in siedendem Alkohol löslich. Das Krystallwasser geht bei 100° weg, wobei das Salz zu einem Pulver zerfällt. Seine Lösung kann ohne Veränderung oder Zersetzung geraume Zeit gekocht werden.

Das Kaliumsalz $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ wurde in derselben Weise wie das vorige hergestellt. Es ist in Wasser etwas leichter löslich und krystallisirt daraus in grossen, dünnen, rhombischen Tafeln.

Das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 1$ oder $4 \text{H}_2\text{O}$, aus einem der vorigen Salze und Chlorbarium dargestellt, krystallisirt bei niedriger Temperatur in grossen, schiefwinkligen Tafeln mit 4 Mol.

Krystallwasser, bei etwas höherer Temperatur in langen, sechseckigen Prismen mit 1 Mol. Wasser.

Das Kalksalz $\text{Ca}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und das Mangansalz $\text{Mn}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ krystallisiren in Tafeln.

Das Amid $\text{NH}_2 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$ wird gewonnen durch Behandeln von dem mit Wasserdämpfen überdestillirten Aethyläther mit starkem wässrigem Ammoniak, wobei es bald in langen, farblosen Nadeln auskrystallisirt, welche sowohl in Wasser wie in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Zum Theil wirkt aber Ammoniak wie die Alkalien.

Der Aethyläther, durch Ueberdestillation mit Wasserdämpfen gereinigt, was jedoch schwierig vor sich geht, ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Verlauf einiger Zeit von selbst eine gelbe Färbung annimmt. Sie siedet unter partieller Zersetzung bei 225° . Spec. Gew. 1.174. Uebrigens hat sie die Eigenschaften, welche Heintz ihr zuschreibt. Der Methyl- und Amyläther gleichen dem Aethyläther, haben aber nicht einen so scharfen Geruch wie dieser. Der Amyläther siedet beinahe unzersetzt bei 255° .

Wird der Aethyläther mit Jod- oder Bromäthyl bis 120° erhitzt, so tritt eine glatte Umsetzung ein. Es bildet sich Sulfoeyanäthyl und Jod- oder Bromessigäther. Durch Behandeln mit Barythydrat wurden die substituirtten Essigäther entfernt, wobei das Rhodanäthyl leicht an seinem Geruch und übrigen Eigenschaften erkannt werden konnte. Diese Reaction zeigt, dass die Gruppe Sulfoeyan in dem Rhodanessigäther enthalten ist. Da die Reaction quantitativ vor sich geht, ist sie vortheilhaft für die Darstellung der Brom- und Jodessigsäuren.

Wird eins der vorerwähnten rhodanessigsäuren Salze mit Salzen der Metalle Silber, Quecksilber oder Kupfer in wässriger Lösung zusammengebracht, so geht die Rhodanessigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Thioglycolsäure über nach der Formel z. B. $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + 2 \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} + \text{NH}_3 + \text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{CO}_2$.
 Gerade der dritte Theil des in der Rhodanessigsäure enthaltenen Kohlenstoffs geht in Kohlensäure über und amorphe Niederschläge der thioglycolsauren Salze werden gebildet. Diese Reaction tritt bei Silber- und Quecksilbersalzen sogleich ein, mit Kupfersalzen wird nach Verlauf einiger Zeit oder sogleich bei gelinder Erwärmung ein amorpher, schwarzer Niederschlag des durch Reduction entstandenen thioglycolsauren Kupferoxyduls $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_2\text{S})_2\text{Cu}_2$ gebildet. Diese letztere Reaction ist für die Rhodanessigsäure sehr charakteristisch. Mit Blei-, Nickel- und Cadmiumsalzen tritt diese Reaction nicht einmal beim Kochen, wohl aber beim Stehen während längerer Zeit ein.

Brom und Salpetersäure oxydiren die Rhodanessigsäure in ihren Salzen zu Sulfoessigsäure.

Alkalien wirken auf die Salze und Aetherarten der Rhodanessigsäure leicht ein. Werden alkoholische Lösungen von Kalihydrat und rhodanessigsäurem Kali zusammengemengt, so schlägt sich auf dem Boden des Gefässes eine ölähnliche Flüssigkeit nieder, die in der Hauptsache aus dem basischen Kalisalz der Thioglycolsäure besteht. Gleichzeitig entstandene kleine Mengen von Krystallen, bestehend aus oxalsaurem Kali.

Die Einwirkung der Salzsäure auf die Aetherarten der Rhodanessigsäure soll im folgenden Aufsätze erwähnt werden.

II. Ueber Carbaminthioglycolsäure.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich erwähnt, dass, wenn man die Rhodanessigsäure aus ihren Salzen frei macht, sie Wasser aufnimmt unter Bildung von $H \cdot O \cdot COCH_2 \cdot S \cdot CONH_2$, welche Eigenschaft den Salzen dieser Säure nicht zukommt.

Die Carbaminthioglycolsäure wird leicht dadurch gewonnen, dass ein rhodanessigsäures Salz mit Salzsäure versetzt wird. Bei freiwilligem Abdampfen dieser Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen, rechtwinklichen Tafeln mit schief abgeschnittenen Seiten oder auch in rhombischen Prismen. Die Analyse ergab 26.50 pCt. C; 4.07 H; 10.62 N; 23.76 S (ber. 26.67 pCt C; 3.70 H; 10.37 N; 23.70 S). Bei ihrem Schmelzpunkt $132^{\circ} - 134^{\circ}$ wird sie unter Gasentwicklung zersetzt. Die geschmolzene Masse, die nicht mehr fest wird, gab beim Lösen in Wasser Krystalle von Senfölessigsäure. Die Mutterlauge gab die Reactionen der Thioglycolsäure. Wird eine wässrige Lösung der Säure gekocht, so geht sie ziemlich bald in Thioglycolsäure über, beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber in eine Mischung von Thioglycolsäure und Senfölessigsäure. Von Salpetersäure wird sie zu Sulfoessigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Aminoniak oxydirt. Brom greift eine Lösung derselben sehr energisch an unter Bildung von Sulfoessigsäure. Von Alkalien wird sie langsam unter Bildung von Thioglycolsäure und Ammoniak zersetzt.

Von Salzen der Metalle, die sich gern mit Schwefel vereinigen, wird sie noch leichter als die Rhodanessigsäure zu Salzen der Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Wird somit eine Lösung der freien Säure oder ihre Salze mit salpetersauren Silberoxyd versetzt, so entsteht sogleich ein starker, amorpher Niederschlag von thioglycolsaurem Silberoxyd. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt Quecksilberchlorid. Kupfersalze geben bei gelinder Erwärmung einen schwarzen Niederschlag. Von essigsäurem Blei wird die freie Säure

nicht sogleich wobl aber ihre Salze gefällt (Trennung von Rhodanessigsäure). Der Niederschlag ist thioglycolsäures Blei.

Das Kaliumsalz dieser Säure $K.O.COCH_2.SCONH_2$ krystallisirt in feinen Nadeln, wenn alkoholische Lösungen von der freien Säure und Kalihydrat zusammengemengt werden. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Bariumsalz ist ein dickflüssiger Syrup, der mit absolutem Alkohol behandelt in ein amorphes Pulver übergeht.

Das Calciumsalz $Ca(O.COCH_2.SCONH_2)_2 + 2H_2O$ schießt beim Abdampfen in feinen Prismen an.

Wird die Säure oder deren Methyläther mit Methylalkohol und Methyljodid auf 110° erhitzt, so wird Trimethylsulfinjodid gebildet, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Zugleich wurde eine schwarze, schmierige Masse gebildet und viel Jod ausgeschieden. Das erste Stadium dieser Reaction geschieht unzweifelhaft folgender Formel gemäss: $H.O.COCH_2.S.SCONH_2 + CH_3J = H.O.COCH_2S + CH_3.S.SCONH_2$, welche letzte Verbindung durch Einwirkung von $CH_3J + CH_3OH$ giebt $(CH_3)_3SJ + CO_2 + NH_3$.

Durch Kochen einer Lösung der freien Säure in Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wird der Methyl ester dieser Säure gebildet, der beim Verdunsten des Methylalkohols bald auskrystallisirt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether und Löslichkeit in Wasser konnte er jedoch nicht ganz rein gewonnen werden. Aus Aether umkrystallisirt hatte er den Schmelzpunkt $75^\circ - 80^\circ$. Dass dieser Ester wirklich vorlag, zeigte namentlich die Bildung von in siedendem Wasser ölförmigen quecksilberthioglycolsäurem Methyläther durch Einwirkung von Quecksilberchlorid. $(CH_3O.COCH_2.SCONH_2)_2 + HgCl_2 + 2H_2O = (CH_3O.COCH_2S)_2Hg + CO_2 + 2NH_4Cl$. Der Methyläther entsteht auch, wenn aus einer siedenden Lösung von rhodanessigsäurem Kali in Methylalkohol das Kali durch Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, niedergeschlagen wird. Nach Filtration, Abdampfen und Umkrystallisiren aus Aether wird der Ester in beinahe reiner Form, wie die Analyse ergab, als glänzende Schuppen erhalten, Schmelzpunkt $65^\circ - 70^\circ$. Mit Natronkalk erhitzt wurde mit Platinchlorid reiner Platinsalmiak gewonnen und in den übrigen Eigenschaften zeigte er sich völlig identisch mit dem vorerwähnten Aether. Es konnte somit keine isomere Verbindung sein etwa im Sinne folgender Formel $H.O.COCH_2.SCONHCH_3$ Methylcarbaminthioglycolsäure.

Wird der rhodanessigsäure Methyläther mit seinem gleichen Volumen gewöhnlicher verdünnter Salzsäure erhitzt, so löst sich bei ungefähr 80° der Aether plötzlich. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei sehr stark und es tritt eine kurze aber starke Kohlensäureentwicklung ein. Nach Verlauf einer Zeit gesteht das Ganze. Von Mutter-

laugen befreit (Thioglycolsäure) und aus Aether umkrystallisirt wurde der vorerwähnte Methyläther der Carbaminthioglycolsäure erhalten. Schmelzpunkt 70—75°.

Der Aethyläther dieser Säure, in derselben Weise erhalten, ist eine salbenähnliche, in Wasser lösliche Masse.

Wie vorerwähnt, hatte Heintz seine Sulfocyanessigsäure (Senfölessigsäure) aus rhodanessigsauerm Aethyläther und Salzsäure hergestellt. Der Verlauf dieser Reaction ist somit der, dass in erster Hand Wasser aufgenommen wird und ein Ester der Carbaminthioglycolsäure gebildet wird, welche aber zum Theil durch nochmalige Wasseraufnahme in die freie Säure und Alkohol zerfällt. Die freie Säure wird wie vorerwähnt durch Einwirkung von Salzsäure zum Theil unter Wasseraufnahme und Kohlensäureentwicklung in Thioglycolsäure übergeführt, zum Theil geht sie unter Wasserabgabe in Senfölessigsäure über. Diese letzte Reaction beruht jedoch wesentlich auf der Stärke der Salzsäure. Zahlreiche Versuche zeigten auch, dass bei Behandlung des Aethyläthers mit schwacher Salzsäure Carbaminthioglycolsäure und nur Spuren von Senfölessigsäure gebildet werden; ist die Salzsäure dagegen stark, so wird bis zu 25 pCt. Senfölessigsäure gebildet.

III. Ueber Senfölessigsäure.

Diese Säure wurde von Volhard¹⁾ durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfocarbamid hergestellt. Die in erster Hand entstandene salzsaure Sulphydantoïn zerfiel beim Kochen mit Wasser im Sinne folgender Gleichung: $CS \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCH}_2 \end{matrix}$, $HCl + H_2O = NH_4Cl$

+ $H.O.COCH_2.NCS$. Da Volhard diese Säure nur mit ein paar Worten erwähnt, habe ich sie etwas näher untersucht. Wie ich im Vorgehenden erwähnt habe, ist Heintz, Sulfocyanessigsäure, aus Rhodanessigäther und Salzsäure hergestellt, identisch mit dieser Säure und wie diese Reaction aufzufassen ist habe ich auch gezeigt. Die Identität habe ich aus einer genauen vergleichenden Untersuchung der beiden Säuren gefolgert. Sie krystallisiren in derselben Weise, haben genau denselben Schmelzpunkt und geben gleiche Reactionen.

Volhard's Herstellungsmethode des salzsauren Sulphydantoïns giebt keine gute Ausbeute. In berechneter Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn Sulfocarbamid und Chloressigäther in alkoholischer Lösung zusammengebracht werden. Nach kurzem Kochen krystallisirt das salzsaure Sulphydantoïn aus. Mit grösstem Vortheil wird jedoch die Senfölessigsäure aus rhodanessigsauerm Amyläther hergestellt. Dieser Aether wird von rauchender Salzsäure erst durch

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie 1874, 6.

längeres Kochen aufgelöst, der grösste Theil der Rhodanessigsäure geht aber hierbei in Senfölessigsäure über.

Wenn die Senfölessigsäure ganz farblos ist, krystallisirt sie in rhombischen Tafeln; wenn sie aber gelb gefärbt ist, krystallisirt sie in rhombischen Pyramiden. Diese einfache Form kann sich aber nur bis zu einer gewissen Grösse erhalten, wonach wieder die Tafelform hervortritt. Sie ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; Schmelzpunkt 125° — 126° . Beim vorsichtigen Erhitzen von kleinen Mengen sublimirt sie beinahe vollständig ohne Zersetzung. Salpetersäure oxydirt die Säure zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Brom zersetzt eine Lösung der Säure sehr leicht, wobei $\frac{1}{2}$ des Kohlenstoffgehalts als Kohlensäure weggeht. Die übrigen Produkte sind Ammoniak, Bromessigsäure, Sulfoessigsäure und Schwefelsäure. Mit Alkalien erhitzt, wird sie nur sehr langsam unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Zugleich werden Spuren von Alkalisulfiden gebildet. Sie giebt keine Additionsprodukte mit Ammoniak oder Alkohol. Sulphydantoin kann gewissermaassen als das Thiosinamin dieser Säure betrachtet werden. Da nun dies unter Ammoniakabspaltung leicht in Senfölessigsäure übergeht, so ist das Nichteintreten der umgekehrten Reaction leicht zu verstehen.

Die Senfölessigsäure ist eine sehr schwache Säure. Die Silber- und Quecksilbersalze sind in Wasser unlöslich, die übrigen löslich, werden aber mehr oder von Wasser in die freie Säure und Basis zersetzt. Daher konnte ich nur Salze der Alkalien und das Barytsalz darstellen.

Das Kali- und das Natronsalz krystallisiren, wenn alkoholische Lösungen der Hydrate und die Säure zusammengemengt wurden, sogleich wasserfrei in Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und reagiren stark alkalisch.

Das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{NCS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in viereckigen, glänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Von Wasser wird es theilweise zersetzt in die freie Säure und Barythydrat. Beim Auskrystallisiren erhält man daher immer zugleich Krystalle von der freien Säure.

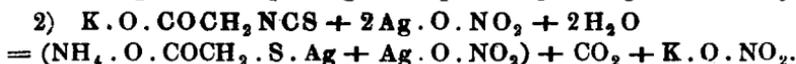
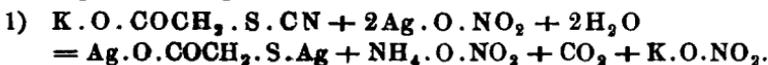
Heintz giebt an, dass das Barytsalz seiner Säure unkrystallisirbar ist. Wahrscheinlich war seine Säure von Carbaminthioglycolsäure verunreinigt, deren Barytsalz wie erwähnt unkrystallisirbar ist.

Salze schwererer Metalle zersetzen diese Säure lange nicht so leicht wie die vorgehenden Säuren in Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Silbersalze geht diese Reaction vollständig vor sich, durch längeres Erhitzen mit Kupfer- und Quecksilbersalzen theilweise.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in schuppenartigen Massen,

wenn das Barytsalz und Quecksilberchlorid zusammengemengt werden. Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Wird eine Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd in grossem Ueberschuss versetzt, so entsteht kein Niederschlag. Nach Verlauf einer Zeit oder beinahe sogleich beim Erhitzen krystallisirt ein Salz in langen, feinen Nadeln aus, das in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich ist. Den Analysen und Eigenschaften gemäss hat es folgende Zusammensetzung: $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} + \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$, silberthioglycolsaures Ammoniumoxyd in Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ausser den Analysen sprechen folgende Reactionen für diese Zusammensetzung. Bei der Bildung des Salzes geht gerade die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes als Kohlensäure weg. Mit Schwefelsäure und Eisenvitriol giebt das Salz deutliche Reactionen auf Salpetersäure. Nach Behandlung mit Kalihydrat, wobei starke Ammoniakentwicklung stattfand, und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde mit Jodkaliumstärke keine blaue Farbe gewonnen. Das Salz kann somit keine salpetrige Säure enthalten. Nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Extraction mit Aether wurde die Thioglycolsäure gewonnen. Das Salz verpufft schliesslich beim Erhitzen und giebt nahezu doppelt so viel Stickstoff, volumetrisch bestimmt, als durch Glühen mit Natronkalk. Von Interesse ist die Vergleichung der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf die isomeren Rhodan- und Sinapinverbindungen. Man hat:



Ich hebe schliesslich hervor, dass die Umlagerungen, die in dem Vorgehenden erwähnt sind, ohne Zweifel in einem Neutralitätsstreben ihre Ursache haben, weil sie entweder durch Einwirkung von Säuren oder Basen oder Salzen der Metalle die zum Schwefel grosse Vereinigungsbegier haben, vor sich gehen.

Lund, im Juni 1877.

352. Paul Jannasch: Darstellung des Durols vom Parabibrombenzol aus.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Um einige Aufschlüsse über die Constitution des Bibromparaxydols zu erzielen, unternahm ich eine Substituierung seiner beiden Bromatome durch Methylgruppen. Entstand hierbei das von mir vor zwei Jahren entdeckte flüssige Tetramethylbenzol [β -Tetramethylbenzol: Aus Mono-