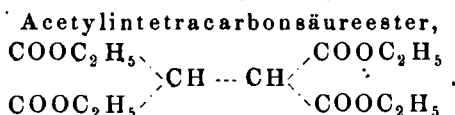


Chlormalonsäureester verbindet sich mit Natriummalonsäureester zu



Derselbe scheidet sich auf Wasserzusatz anfangs ölig ab, krystallirt aber rasch in sehr langen, glänzenden, weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen und bei 305° unter nur ganz geringer Zersetzung destilliren.

Die von uns benutzten Methoden, die erhaltenen Körper, ferner die analytischen Belege und die an die einzelnen abgeschlossenen Untersuchungen sich anknüpfenden theoretischen Betrachtungen sollen demnächst ausführlich publicirt werden. Gleichzeitig bemerken wir, dass die grosse Reaktionsfähigkeit des benutzten Materials, ferner die interessanten Zersetzungen und die günstigen Eigenschaften der betreffenden Produkte uns veranlassen, in der angedeuteten, sowie verwandten Richtungen weiter zu arbeiten.

Aschaffenburg, März 1880.

153. R. Maly und R. Andreasch: Ueber die Zersetzung von Nitrososulphydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure.

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 19. Februar 1880 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vergangenen Jahre hat der Eine von uns das Nitrososulphydantoin dargestellt,¹⁾ der Andere eine eigenthümliche Zersetzung des einfachen Sulphydantoins beschrieben.²⁾

Wir haben jetzt die bei der letzteren Zersetzung gewonnenen Erfahrungen auch auf das Nitrososulphydantoin übertragen, wobei das Anregende aber vor allem das war, dass sich bald zeigte, es entstehe bei der Zerkochung des Nitrososulphydantoins mit Aetzbaryt ein Körper, der durch eine brillante dunkelblaue Eisenreaktion ausgezeichnet ist.

Es sei vorweg erwähnt, dass der Körper, dem diese blaue Eisenreaktion zu kommt, nichts anderes als Nitrosothioglycolsäure, $\text{COOH} \cdots \text{CH}(\text{NO})\text{SH}$, ist, und daher die Spaltung des Nitrosoproduktes ganz im Sinne der Spaltung des einfachen Sulphydantoins durch Basen verläuft, indem nebenbei noch Cyanamid (Dicyandiamid) auftritt.

¹⁾ Diese Berichte XII, S. 967.

²⁾ Diese Berichte XII, S. 1385.

Zur Verarbeitung des Nitrososulphydantoin auf nitrosothioglycolsäures Baryum, das allein sich als Ausgangspunkt eignet, werden am besten 5 der 10 g Nitrososulphydantoin mit 30 resp. 60 g krystallisirten Baryhydrates und etwa 200 bis 400 ccm Wasser gekocht. Da zunächst die orangegelbe, zusammen backende Baryumverbindung des Nitrososulphydantoin entsteht, die dann beim Kochen leicht in unangegriffenen Körnern zurückbleibt, so muss man das Nitrososulphydantoin in einer Reibschale mit Wasser aufschlemmen, dann Baryt unter fortdauerndem Zerreiben eintragen, bis eine von Klümpchen freie Masse entstanden ist, dann das noch übrige Wasser zusetzen und im Kolben über freiem Feuer zum Kochen bringen. Die Dauer des Kochens ist sehr massgebend; kocht man zu lange, so erhält man wenig oder keine Nitrosothioglycolsäure, es reichen in der Regel 10—15 Minuten starken Kochens völlig hin. Dann sieht man die zuerst sattgelbe Masse blass werden, und ein schwerer, fast weisser Niederschlag steht unter einer nunmehr schwach gelblichen Flüssigkeit. Auch mittelst Essigsäure lässt sich, wenn man von Minute zu Minute eine Probe aus der kochenden Flüssigkeit nimmt, Verlauf und Ende beobachten; so lange Essigsäure noch rothbraun färbt, ist noch unzersetztes Nitrososulphydantoin¹⁾ vorhanden und das Kochen fortzusetzen, bis eine Probe mit Essigsäure ganz oder nahezu farblos erscheint.

Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit Barytwasser nach.

A. Filtrat. Das Filtrat ist immer hellgelb gefärbt und enthält stets, von einer Nebenzersetzung herrührend, eine kleine Menge Schwefelmetall. Wird es mit Essigsäure sauer gemacht und mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so giebt das vom Schwefelblei ablaufende, farblose Filtrat mit Silbersalpeter einen reichlichen, gelben Niederschlag von allen Eigenschaften des Cyanamidsilbers. Es entsteht daher bei der Zersetzung mit Barytcyanamid, das wenigstens zum Theil im Filtrat noch unpolymerisirt enthalten ist.

In eine andere Partie des Filtrates wurde unter Erwärmung Kohlensäure geleitet; es entwich etwas Schwefelwasserstoff und die vom Baryumcarbonat ablaufende Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen einen Rückstand, der, mit Alkohol behandelt, nur etwas kohlensauen Baryt zurückliess. Was sich in Alkohol gelöst hatte, war Dicyandiamid.

Ausser dem einfachen resp. secundären Cyanamid enthält das Filtrat nichts Organisches; dies gilt aber nur bei Einhaltung der früher gegebenen Vorsichtsmassregeln; denn wird zu lange gekocht, so geht die Zersetzung weiter und betrifft auch die Nitrosothioglycolsäure, worauf wir später zurückkommen.

¹⁾ L. c.

B. Der Niederschlag ist eine voluminöse Masse und besteht der Hauptmenge nach aus einer basischen Baryumverbindung der Nitrosothioglycolsäure, die sich sehr schwer in Wasser, gar nicht in Barytwasser löst, so dass bei der Darstellung die Ausfällung eine quantitative ist. Um den Körper von Mutterlaugenbestandtheilen, von Spuren meist noch anhaftender Baryumverbindung des Nitrososulphydantoin's und von kleinen Mengen in ihm enthaltenen Baryumoxalats zu trennen, wird der ganze Rohniederschlag bei sehr niederer Temperatur, am besten in einem in Eis gestellten Becherglase in salzsäurehaltigem Wasser aufgerührt, wobei er sich bis auf einen geringen Rest von Baryumoxalat auflöst. Man filtrirt rasch davon ab und giesst in überschüssiges Barytwasser, wodurch neuerdings derselbe, voluminöse, nun fast weisse Niederschlag erzeugt wird, den man mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt und trocken saugt. Um daraus das eigentliche nitrosothioglycolsäure Baryum darzustellen, wird wieder in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst, eventuell nochmals von ein klein wenig Oxalat filtrirt und dann bei möglichst niederer Temperatur vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so dass die Reaktion noch sauer bleibt. Ist die Lösung concentrirt, so krystallisirt schon bald an den Wänden des Gefässes das nitrosothioglycolsäure Baryum aus und die Ausscheidung vermehrt sich noch beim Stehen in der Kälte.

Einzelne Partien wurden dann noch auf verschiedene Weise gereinigt; entweder durch Wiederholung der zuletzt beschriebenen Methode oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, oder auch durch Fällen der etwas erkalteten Lösung in heissem Wasser mittelst Alkohol.

Immer ist bei der Darstellung oder Reinigung der Substanz besonders darauf zu achten, dass die, die freie Säure enthaltende Lösung nicht erhitzt wird, oder auch nur längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur steht, denn sie wird dadurch im ersten Falle vollständig, im zweiten zum grossen Theile zersetzt. Das Baryumsalz selbst hält in kochender Lösung viel leichter aus.

Nitrosothioglycolsäures Baryum.

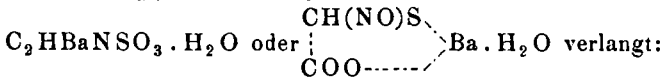
Das aus der concentrirten Lösung durch theilweises Neutralisiren rasch gefällte Salz ist ein schweres, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver, meist nicht rein weiss, sondern mit violettem Stiche, herrührend von dem nie ganz zu vermeidenden Eisengehalte des Filtrirpapieres und der angewandten Reagentien. Das aus verdünnter, heisser Lösung abgeschiedene Präparat ist lockerer und bildet weisse, glänzende Schüppchen oder Warzen. Auch das aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop krystallinisch; es ist das reinste Präparat, aber die Gewinnung mit mehr Verlust verbunden.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol nicht löslich; von verdünnter Salzsäure wird sie momentan gelöst. Sie giebt im Exciccator getrocknet bei 80—95° C. nur noch Spuren von Feuchtigkeit ab, bei Temperaturen über 100° zersetzt sie sich. Ein krystallwasserfreies Salz wurde nie erhalten; auch das mit Alkohol gefällte Präparat enthält ein Molekül Wasser; bei 80—95° geht dasselbe nicht fort; über 100° entweicht es allmählig, aber gleichzeitig tritt Zersetzung ein, und ein einige Stunden über 100° getrocknetes Präparat enthält keine Nitrosothioglycolsäure mehr.

Analysen sind mit Substanzproben von 10 verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden:

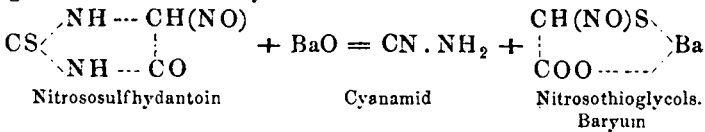
	1	2	3	4	5	6	Mittel
Ba	50.08	50.71	50.00	49.55	50.77	50.19	50.21
	7	8	9	10	11	12	Mittel
C	8.01	8.39	8.06	—	—	—	8.23
H	1.24	1.23	1.28	—	—	—	1.25
N	—	—	—	5.91	4.38	5.40	5.55
S	—	—	—	—	—	11.0	11.00.

Das nitrosothioglycolsäure Baryum mit 1 Molekül Wasser

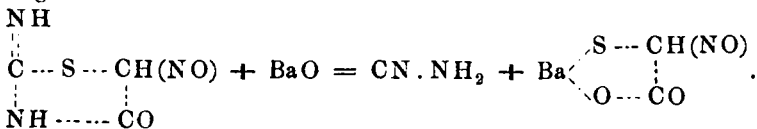


	Theorie	gefundenes Mittel
Ba	50.00	50.21
C ₂	8.76	8.23
H ₃	1.09	1.25
S	11.68	11.00
N	5.11	5.55.

Die Zersetzung, welche das Nitrososulphydantoin durch Kochen mit überschüssigem Baryt erleidet, ist demnach ganz analog der Zersetzung des einfachen Sulphydantoins:



oder unter Benutzung der neuerdings für die Sulphydantoin vorge schlagenen Formel:



Aus der heissen, wässrigen Lösung des Barytsalzes kann man die anderen Salze meist als Niederschläge ausfällen.

Das nitrosothioglycolsaure Blei fällt nach Zusatz von Bleizuckerlösung als voluminöse, gelblich-weiße Fällung, ist unlöslich in Essigsäure und kochendem Wasser und wird weder von Ammoniak noch von Laugen geschwärzt. In heisser Natronlauge löst es sich zur klaren Flüssigkeit auf. Getrocknet stellt es ein gelbliches, mattes Pulver dar, das beim Erhitzen gelinde verpufft.

Das Silbersalz ist ein gelber, grobflockiger Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt. Am Lichte dunkelt es bald; davor geschützt, trocknet es zu einem gelben Körper ein, der, rasch erhitzt, gleichfalls verpufft. Auch in frisch gefälltem Zustande löst es sich weder in Ammoniak noch in Salpetersäure auf.

Nitrosothioglycolsaures Eisenoxyd. Schon die verdünnte Lösung des Barytsalzes wird von etwas Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure rein und prachtvoll blau wird. Nach längerem Stehen verblasst die Farbe; durch Kochen wird sie augenblicklich zerstört, weil in beiden Fällen die Säure zerlegt wird. Sehr starke Salzsäure oder Salpetersäure entfärben ebenfalls rasch. Chlorbaryum, Salmiak u. s. w. sind auf die blaue Flüssigkeit ohne Einfluss, Zinnchlorür entfärbt sofort. Ammoniak fällt daraus Eisenoxydhydrat, Ansäuern danach bringt die Reaktion aber in schwächerem Grade zurück.

Diese schöne Eisenreaktion, die uns auch das Studium der Säure einigermaßen erleichtert hat, kann als ein vorzügliches Erkennungsmittel derselben dienen.

Um ihre Empfindlichkeit zu prüfen, wurden 100 mg des nitrosothioglycolsauren Baryums in 250 ccm angesäuerten Wassers gelöst; 1 ccm (= 0.4 mg der Subst.) davon gab mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Lösung; nun wurde erst auf das Vierfache und später auf das Sechszehnfache verdünnt, und selbst bei diesem geringen Gehalte (1 ccm = 0.025 mg des Barytsalzes) trat noch eine deutliche Färbung der Flüssigkeit nach Zusatz von Eisenchloridlösung ein.

Die freie Nitrosothioglycolsäure kann man aus dem Baryt- oder aus dem Bleisalze darstellen, indem man letztere in kaltem Wasser zerrührt, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Aether wiederholt ausschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft hinterbleiben blass bräunlich gefärbte, aus deutlichen Kryställchen bestehende Drusen und Krusten der Säure. Die Krystalle sind nicht wohl ausgebildet, da die Säure in Aether so leicht löslich ist, dass erst, wenn das Lösungsmittel zum grössten Theile verdunstet ist, Abscheidung erfolgt. Alkohol und Wasser sind aber bei der grossen Zersetzlichkeit der freien Säure gar nicht anzuwenden. Das Umkrystallisiren kann man nur so bewerkstelligen, dass man wieder in Aether löst und nochmals verdunsten lässt, bis der Aether fast vollständig weg ist, und dann abpresst. Wir haben uns nicht weiter bemüht, die Säure in einem

äusserlich schöneren Zustände zu erhalten, da die Analyse gezeigt hat, dass sie in genugsam reinem Zustande vorliegt.

Berechnet für $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{SII}$		Gefunden
C	19.82	20.51
H	2.48	2.77 (Mittel)
N	11.57	11.76

Die Säure giebt die gleiche, intensive Eisenreaktion wie die Salze, nur ist schon ohne Ansäuern vom ersten Augenblicke an die Flüssigkeit nicht dunkelviolett, sondern rein blau.

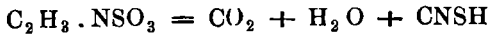
Schichtet man ein wenig der ätherischen Lösung auf Wasser, setzt einen Tropfen Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich die wässrige Schicht intensiv, der Aether bleibt farblos.

Zersetzung der Nitrosothioglycolsäure.

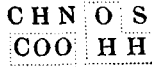
Die freie Säure und daher auch die mit Säuren angefertigten Lösungen der Salze zersetzen sich ungemein leicht, wenn man sie einige Zeit erwärmt oder auch nur einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Statt der blauen Eisenreaktion bekommt man dann die braunrothe des Rhodans, gleichzeitig trübt sich aber auch die Flüssigkeit durch abgeschiedenen, sehr fein vertheilten Schwefel. Die freie Säure ist am allerwenigsten beständig; lässt man ihre verdünnte, wässrige Lösung auch nur bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, so ist sie völlig zerlegt. In ätherischer Lösung hingegen ist die Haltbarkeit viel bedeutender, und man kann sogar den Aether im Wasserbade theilweise abdestilliren, ohne bedeutenden Verlust zu erleiden.

Am glattsten verläuft die Zersetzung, wenn man das vorher beschriebene Baryumsalz im Trockenkasten durch ein paar Stunden auf eine Temperatur von etwa $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$. erhitzt. Es findet dabei ein ganz allmählicher Gewichtsverlust statt, der viel grösser ist, als dem in dem Barytsalze enthaltenen Moleküle Wasser entspricht. Als eine Partie des Barytsalzes, nachdem sie bei 90° constantes Gewicht gebracht war, 13 Stunden lang auf $120\text{--}140^{\circ}$ erhitzt wurde, hatte sie, ohne dass auch jetzt neuerdings constantes Gewicht eingetreten wäre, an 16 pCt. verloren, während das Molekül Wasser nur 6.57 pCt. beträgt. Uebergiesst man, auf obige Temperatur einige Zeit erhitzt gewesenes Baryumnitrosothioglycolat mit Wasser, so löst sich ein Theil auf und dieser ist Sulfocyanbaryum, während der Rückstand sich leicht unter Aufbrausen in etwas Säure löst und nichts anderes als kohlen-saures Baryum ist. Die Zersetzung findet also ganz glatt statt, und der Gewichtsverlust ist nicht nur dadurch bedingt, dass das eine Molekül Wasser weggeht, sondern auch dadurch, dass kleine Mengen Kohlensäure resp. Sulfocyanwasserstoff entweichen, indem bei der Spaltung der zweibasischen Nitrosothioglycolsäure in zwei Moleküle neuer Säuren der enthaltene Baryt nicht mehr zur Fixirung ausreicht.

Die Spaltungsprodukte durch die Wärme sind also sehr einfach. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt als Rhodan aus; ausserdem entstehen beim Erhitzen der freien Säure in der wässrigen Lösung noch Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:



oder graphisch ausgedrückt:



Beim Erhitzen der trockenen Barytverbindung entstehen correspondirend Sulfoeyanbaryum und Baryumcarbonat, während von beiden am Baryum concurrirenden Säuren kleine Antheile entweichen.

Graz, Februar 1880.

154. A. Ladenburg: Beziehungen zwischen Hyoscyamin und Atropin und Verwandlung des einen Alkaloids in das andere.

(Eingegangen am 13. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich über die Zersetzungsprodukte des Hyoscyamins, Hyoscinsäure und Hyoscin berichtet. Die Säure zeigte die grösste Aehnlichkeit mit Tropasäure: sie hat dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt, liefert wie jene bei der Oxydation Bittermandelöl und Benzoësäure, bei der Behandlung mit Baryt Tropasäure. Meine früheren Angaben über Hyoscin waren noch unvollständig, ich will sie heute ergänzen.

Ich hatte gezeigt, dass das Platindoppelsalz des Hyoscins dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen wie Tropinplatinchlorid besitzt. Ich lasse heute die Resultate der Krystallmessungen beider folgen, welche inzwischen von Hrn. Dr. Bodewig ausgeführt wurden.

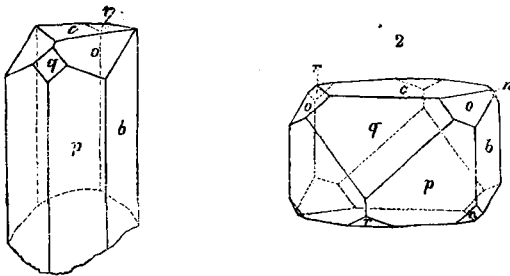


Fig. 1 ist Tropinplatinchlorid, Fig. 2 Hyoscinplatinchlorid.