

Mittheilungen.

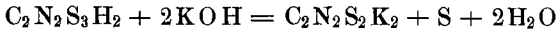
314. A. Steiner: Quantitative Umsetzung der Persulfocyan säure mit Cyankalium.

[Der königl. ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bei der Gewinnung des Kohlenoxysulfids nach der Methode von Than resultirenden Rückstände von Persulfocyan hat bereits A. Fleischer¹⁾ in das Ausgangsmaterial umzuwandeln versucht, indem derselbe die gereinigte Persulfocyan säure mit Kalihydrat behandelte.

Nach der Gleichung



erhielt Fleischer dithiocyansaures Kali, während das dritte Atom Schwefel der Persulfocyan säure, als solcher abgeschieden, zur Neubildung in CNSK also nicht verwendet wurde.

Da die Persulfocyan säure drei Moleküle Sulfocyan säure weniger ein Molekül Blausäure ist, suchte ich die Frage zu entscheiden, ob jene durch Addition von Blausäure wieder in Sulfocyan säure resp. in deren Kaliumsalz umgewandelt werden könne?

Der Versuch hat ergeben, das CNK und Persulfocyan säure sich quantitativ in Sulfocyan kalium umsetzen.

Trägt man in eine verdünnte Lösung von CNK Persulfocyan säure ein, wird sie darin unter Entwicklung von Blausäure gelöst. Nach dem Sättigen der CNK-Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit der Säure, Filtriren und Eindampfen hinterbleibt reines Sulfocyan kalium, das aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften des gewöhnlichen zeigt. Um die Umsetzung quantitativ zu verfolgen, wurde aus Alkohol umkrystallisirte Säure mit verdünnter Cyankaliumlösung tropfenweise aus einer Bürette bis zur Lösung versetzt, und zur Verjagung aller Blausäure am Wasserbade erwärmt. Das gebildete Kaliumsalz wurde alsdann mit Silbernitrat als CNSAg gefällt, getrocknet und gewogen. Im gewogenen CNSAg-Niederschlag wurde zur Controlle der Schwefel mittelst Salpetersäure im Rohre oxydirt, die Schwefelsäure mittelst Ba_2NO_3 gefällt und gewogen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 190. — Ann. Chem. Pharm. 179, 204.

Die analytischen Resultate sind:

- 1) 0.3470 g Persulfocycansäure gaben 1.158 g CNSAg oder 1.609 g BaSO₄.
 2) 0.9025 g Persulfocycansäure gaben 3.1035 g CNSAg oder 4.1983 g BaSO₄.

Theorie		Gefunden	
CNSAg	S	CNSAg	S
1.152	64.0	1.158	63.5 pCt.
3.000	—	3.1035 ¹⁾	63.8 »

315. A. Steiner: Die Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers.

[Der königl. ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zahlreichen Versuche das Nitroderivat der Essigsäure aus den Halogensubstitutionsprodukten derselben mittels salpetrigsauren Salzen darzustellen, hatten immer ein negatives Resultat zur Folge²⁾. Vor kurzer Zeit gelang es Forcrand³⁾ auf dem schon oft betretenen Wege durch geringfügige Abänderungen, und zwar in Folge Einwirkung von Bromessigäther auf Silbernitrit den Aether der Nitroessigsäure zu erhalten. Er beschreibt denselben als ein bei 151—152° siedendes farbloses Liquidum, das durch Reduktion zu Amidoessigsäure als wahrer Nitroäther charakterisirt wurde. Forcrand sagt: »die Einwirkung beider Körper tritt sofort ein, man beobachtet dabei wenig salpetrige Dämpfe, welche auf eine Zersetzung hinwirken.«

Schon vor längerer Zeit habe ich die Forcrand'schen Versuche wiederholt, wobei mir die ungeheuer geringe Ausbeute an Nitroäther, sowie die fortwährende und regelmässige Gasentwicklung bei der Reaktion auffiel. Um nun die Ursachen kennen zu lernen, welche die Ausbeute des Aethers auf ein Minimum herabdrücken, liess ich, wie Forcrand, gleiche Moleküle vollständig trockenes Silbernitrit auf Bromessigäther einwirken. Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich, an dem Gelbwerden des Silbernitrits sowie an der eintretenden Gasentwicklung erkennbar. Das entweichende Gas ist anfangs braun,

¹⁾ Die Silberniederschläge enthielten etwas Chlorsilber.

²⁾ Diese Berichte V, 383. — V, 807. — V, 1030 und VI, 1169. — Journ. f. pr. Chem. 20, 159.

³⁾ Compt. rend. 88, 974 und Journ. f. pr. Chem. 19, 487.