

#### 402. M. Chanlaroff: Verhalten von Thiocetsäure gegen Schwefelcyanäthyl.

(Eingegangen am 11. August.)

Die Entstehungsweise der Dithiocarbaminsäureäther aus Schwefelwasserstoff und Thiocyanäureäther veranlasste mich das Verhalten von Thiosäuren gegen Schwefelcyanäthyl zu studiren, um möglicherweise einen Aufschluss über die Constitution der Dithiourethane zu erhalten.

Um mich über die dabei statthabenden Reaktionen zu orientiren, habe ich Thiocetsäure, Thiocetsäure-Anhydrid und Thiobenzoësäure auf Schwefelcyanäthyl einwirken lassen, wobei stets krystallinische Verbindungen erhalten wurden, von denen ich aber nur das Reaktionsprodukt der Thiocetsäure näher untersuchte.

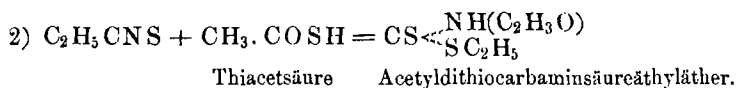
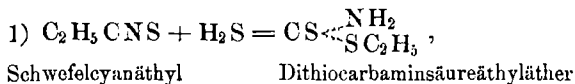
Das dabei entstandene Additionsprodukt verhielt sich wie eine Molekularverbindung und zeichnete sich bei den Reaktionen durch grosse Unbeständigkeit aus, so dass alle Bemühungen, irgend ein Derivat desselben darzustellen, vergeblich waren. Nichtsdestoweniger möchte ich kurz die Resultate meiner Untersuchung darlegen.

#### Darstellung des Acetyldithiocarbaminsäureäthyläthers.

Gleiche Moleküle von Thiocetsäure und Schwefelcyanäthyl wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler auf dem Sandbade 10—15 Minuten erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Produkt zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde mittelst der Saugpumpe von der höchst unangenehm riechenden Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die reine Substanz besteht aus glänzenden, gelben Nadeln, die zwischen 122—123° schmelzen; dieselben riechen nach Schwefelcyanverbindungen, lösen sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser und scheiden sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten wieder ab. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Uebergiesst man die Verbindung mit kaltem Barytwasser, so löst sie sich leicht auf und fällt bei Zusatz von Salzsäure völlig rein wieder aus; diese Methode eignet sich sehr gut zu reiner Darstellung der Substanz. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5H_9S_2NO$	Gefunden
C 36.80	36.35 pCt.
H 5.52	5.83 »
S 39.26	39.09 »
N 8.58	8.77 »
O 9.81	— »
99.97	

Daraus ergibt sich die Formel  $C_5H_9S_2NO$  als einfachster Ausdruck dieser Verbindung, wonach dieselbe durch Addition gleicher Moleküle Thiocetsäure und Schwefelcyanäthyl entstanden ist, und entsprechend dem Dithiocarbaminsäureäther wahrscheinlich analoge Constitution besitzt:



Bei der trockenen Destillation zerfällt sie wieder in ihre ursprünglichen Bestandtheile; es war deshalb eine Dampfdichtebestimmung unmöglich.

Die neue Verbindung giebt, wie die Dithiourethane, mittelst alkoholischen Ammoniaks als Zersetzungsprodukte: Mercaptan und Rhodan ammonium. Aehnliche Zersetzungen treten auf, wenn man die Verbindung mit kohlen saurem Natrium, Salzsäure und Barytwasser kocht, und es wurden die bei Einwirkung von Barytwasser und Salzsäure entstandenen Produkte einer näheren Untersuchung unterzogen.

#### Verhalten gegen Barytwasser.

Der Körper wurde mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht, wobei der oben erwähnte Geruch nach Mercaptan auftrat, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid entfernt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup erstarrte unter dem Exsiccator zu schönen Krystallen, die aus zwei verschiedenen Baryumsalzen bestanden, von denen das eine in absolutem Alkohol sehr leicht lösliche Salz nach der Analyse und der Reaction mit Eisenchlorid sich als Rhodanbaryum, das andere, in absolutem Alkohol schwerer lösliche, sich als essigsäures Baryum erwies. Eine Schwefel- und Baryumbestimmung des ersteren Salzes ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $(\text{CNS})_2\text{Ba}$	Gefunden
S	25.29	25.07 pCt.
Ba	54.15	53.91 »

Eine Baryumbestimmung des zweiten ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $(\text{CH}_3\text{.COO})_2\text{Ba}$	Gefunden
	53.72	53.61 pCt.

In Anbetracht der erwähnten Zersetzungsprodukte lässt sich die Reaction durch folgende Gleichung versinnlichen:

