

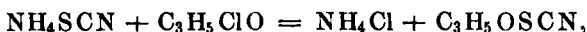
72. J. Tscherniac und C. H. Norton: Ueber Rhodanpropimin.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Monochloraceton auf Ammoniumsulfocyanat in alkoholischer Lösung einwirken lässt, so beobachtet man, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses von Chloraceton, die Bildung des Sulfocyanats einer neuen Base gemäss der Gleichung:



Die weitere Untersuchung hat uns belehrt, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft und zwar bildet sich in erster Linie Sulfocyanaceton:



aber dieses letztere giebt in Gegenwart des sulfocyan-sauren Ammoniaks zu einer neuen Zersetzung Veranlassung, deren Resultat die Bildung des Sulfocyanats $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HSCN}$ und die Abscheidung eines Moleküls Wasser ist:



Wir schlagen für die Base $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ den Namen »Sulfocyanpropimin« vor, um ihre Zusammensetzung getreu zu interpretiren.

Darstellung des Sulfocyanats. Man löst zwei Theile sulfocyan-saures Ammoniak in 6 Theilen warmen, 90procentigen Ammoniaks auf, fügt einen Theil Monochloraceton hinzu und überlässt das Ganze 24 Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man, um das ausgeschiedene Ammoniumchlorid zu entfernen, wäscht mit absolutem Alkohol und destillirt das Filtrat auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in viermal seinem Gewicht kalten Wassers gelöst und mehrere Tage der Ruhe überlassen. Die tiefrothe Flüssigkeit setzt dann einen dicken, klebrigen Niederschlag ab, von welchem man sie durch Dekantation befreit. Entfärbt wird dieselbe durch wiederholtes Aufkochen mit Thierkohle und darauf concentrirt man sie bei 110° . Das Sulfocyanat der Base krystallisirt beim Erkalten, während das Ammoniaksalz in den Mutterlaugen bleibt. Man reinigt das erstere durch erneute Behandlung mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren. An reinem Produkt erhält man so ein Drittel der theoretischen Menge.

Die Analysen haben uns folgende Resultate ergeben:

0.3955 g lieferten bei der Verbrennung 0.149 g Wasser und 0.510 g Kohlensäure.

0.2365 g gaben 0.0571 Stickstoff nach der Methode von Will und Warrentrapp.

0.2305 g gaben 0.0552 Stickstoff nach der Methode von Dumas.

0.202 g gaben 0.5393 g Baryumsulfat, nach Carius bestimmt.

Die Sulfoeyansäure wurde durch Titration bestimmt (Methode Volhard) und durch Wägung des gefällten sulfoeyansauren Silbers.

		Berechnet		Gefunden							
	C ₅		34.68 pCt.								
	H ₇		4.04 »								
	N ₃		25.28 »								
	S ₂		37.0 »								
	HSCN		34.1 »								
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.			
C ₅	35.17	—	—	—	—	—	—	—		pCt.	
H ₇	4.12	—	—	—	—	—	—	—		»	
N ₃	—	24.14	23.95	—	—	—	—	—		»	
S ₂	—	—	—	36.63	—	—	—	—		»	
HSCN	—	—	—	—	34.0	34.2	34.45	—		»	

Das Sulfoeyanat des Sulfoeyanpropimins erhält man in schönen, voluminösen Krystallen von blassgelber Farbe, beinahe farblos, wenn sie im Zustande vollendeter Reinheit sind. Es schmilzt bei 114—115°, wird bei ungefähr 175° roth und zersetzt sich vollständig oberhalb dieser Temperatur. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, und giebt die wässrige Lösung alle Reaktionen der Sulfoeyanate; bei hinreichender Concentration lässt sich durch Hinzufügung von Kali die freie Base in farblosen Tröpfchen gewinnen.

Das Nitrat, C₄H₆N₂S.HNO₃, durch doppelte Umsetzung zwischen dem vorhergehenden Salz und Silbernitrat erhalten, entsteht auch, wenn die freie Base genau mit Salpetersäure neutralisirt wird. Es krystallisirt aus Wasser in schönen, farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht und unter Detonation oberhalb 200° zersetzen.

0.325 g lieferten bei der Verbrennung 0.1265 g Wasser und 0.321 g Kohlensäure.

		Berechnet	Gefunden
	für C ₄ H ₆ N ₂ S.HNO ₃		
C	27.12	26.94 pCt.	
H	3.95	4.30 »	

Man erhält ein schwefelsaures Salz in kleinen weissen Nadeln mit 40.09 pCt. H₂SO₄. Die Formel C₄H₆N₂S.H₂SO₄.2H₂O verlangt 39.51 pCt. H₂SO₄.

Das Chloroplatinat, (C₄H₆N₂S.HCl)₂PtCl₄, schlägt sich in Form eines gelbbraunen Pulvers nieder, wenn man Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base hinzufügt.

0.301 g ergaben 0.092 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.80	30.66 pCt.

Darstellung der freien Base. Das Sulfoeyanat wird hierzu in reinen Krystallen mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali in geringem Ueberschuss behandelt; darauf zieht man mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung durch Kali, verjagt den Aether auf dem Wasserbade und destillirt schliesslich im luftleeren Raume auf dem Oelbade.

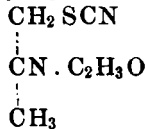
Das Sulfoeyanpropimin stellt eine ungefärbte, krystallinische, bei 42° schmelzende Verbindung vor; es zeigt in frappanter Weise das Phänomen der Ueberschmelzung, denn einmal geschmolzen, erstarrt es erst bei 28° wieder, aber die Temperatur steigt alsbald bis auf 42° und bleibt constant bis zur Beendigung der Krystallisation darauf stehen. Ohne Zersetzung siedet es bei 136° unter einem Druck von 3—4 cm Quecksilberdruck; bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt es unter geringer Zersetzung bei 231—232°. Es ist sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird es längere Zeit in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, so bräunt es sich und verharzt schliesslich; ihre wässrige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction.

Die Prüfung auf Schwefel ergab folgendes Resultat:

0.374 g lieferten 0.753 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	28.07	27.64 pCt.

Acetylsulfoeyanpropimin, $C_4H_5N_2S \cdot C_2H_3O$,



Zu seiner Gewinnung behandelt man die freie Base mit ihrem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid, welches dasselbe unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auflöst, und erhitzt dann einige Zeit auf dem Wasserbade, um die Reaction zu vervollständigen. Nach dem Hinzufügen von Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat scheidet sich in harten Krusten von vollkommener Weise die Acetylverbindung aus, worauf man sie mit Wasser verreibt und mit Hülfe der Wasserstrahlpumpe auswäscht. In ihrem zehnfachen Gewicht siedenden Wassers gelöst, krystallisirt sie beim Erkalten; man filtrirt ab, trocknet zuerst an gewöhnlicher Luft und schliesslich über Schwefelsäure. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen.

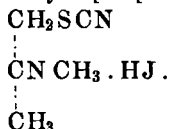
Auf diese Weise wird das Acetylsulfoeyanpropimin in feinen, seidenartigen Krystallen erhalten, welche ausgezeichneten Diamantglanz

besitzen. Es schmilzt bei 134° , doch hält es sich lange im über-schmolzenen Zustande und erstarrt erst bei 91° wieder. Sehr wenig ist es in kaltem Wasser löslich, indessen wächst die Löslichkeit be-trächtlich beim Hinzufügen von Säuren oder kaustischen Alkalien.

0.274 g gaben bei der Verbrennung 0.462 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	46.15	45.98 pCt.
H	5.13	5.47 »

Jodhydrat des Methylsulfoeyanpropimins, $C_4H_5N_2S \cdot CH_3HJ$,



Jodmethyl reagirt heftig auf die freie Base. Um die Reaktion zu vollenden, erhitzt man die Mischung gleicher Moleküle von beiden mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Die Vereinigung findet quan-titativ statt; man reinigt die Substanz durch Umkrystallisiren.

Das Jodhydrat bildet braune, durchsichtige Flitter mit dem Schmelzpunkt 159.5° ; es löst sich in zwei Theilen heissen und zehn Theilen kalten Wassers.

0.3835 g ergaben bei der Verbrennung 0.323 g Kohlensäure und 0.1475 g Wasser.

0.242 g lieferten 0.215 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	23.44	22.97 pCt.
H	3.52	4.25 »
J	49.60	49.42 »

Das freie Methylsulfoeyanpropimin ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

73. J. Tscherniac und R. Hellon: Ueber Rhodanaceton.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorhergehenden Aufsatz ist gezeigt, dass das Sulfoeyanaceton nicht mit Hülfe von Sulfoeyanammonium erhalten werden kann; wir vermochten es erst dann und zwar in beträchtlichen Mengen zu gewin-nen, als wir das Baryumsalz anwendeten.

Das sulfoeyansäure Baryum, seit einiger Zeit im grossen Maass-stabe von der »Compagnie générale des Cyanures« für Alizarin-rothdruck fabrizirt, ist bestimmt, das Agens par excellence zu werden,