

384. J. Tcherniac: Rhodanaceton, Bestimmung und Darstellung.

(Eingeg. am 25. Juli; vorgetr. von Hrn. A. Reissert.)

Die Reaction zwischen Rhodanaceton und kohlen saurem Natron eignet sich vorzüglich zum Nachweis und zur Bestimmung des ersteren.

Zum qualitativen Nachweis des Rhodanacetons genügt es, die möglichst concentrirte wässrige Lösung desselben mit gesättigter Sodälösung zu vermischen. Enthält die Lösung mehr als 1 pCt. Rhodanaceton, so trübt sie sich sogleich unter Abscheidung eines zuerst farblosen, allmählich rothbraun werdenden Harzes; aber noch weit unter jeuem Gehalt verräth sich das Rhodanaceton durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung und besonders durch den oben erwähnten, eigenthümlichen, erucaartigen Geruch.

Wichtiger jedoch als durch den qualitativen Nachweis wird die Sodareaction dadurch, dass die Wärmeentwicklung, von der sie begleitet ist, zur quantitativen Bestimmung des Rhodanacetons dienen kann. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass diese Wärmeentwicklung, wenn man mit genügend verdünnten Lösungen arbeitet, dem Rhodanacetongehalt direct proportional ist, dass man also, beim Einhalten bestimmter Bedingungen, aus der Temperaturerhöhung den Rhodanacetongehalt berechnen kann. Die Methode, die aus dieser Beobachtung hervorgegangen ist und die ich eine thermoanalytische nennen möchte, hat sich durch Prüfung von künstlich dargestellten Mischungen mit bekanntem Rhodanacetongehalt als zuverlässig erwiesen, und sich später auch in der Praxis bestens bewährt. Diese Methode ermöglicht es, den Werth eines Rhodanacetons, bei Abwesenheit anderer Substanzen, die von kohlen saurem Natron thermisch afficirt werden¹⁾, rasch und sicher zu bestimmen.

Zur Ausführung der Analysen bediene ich mich des Beckmannschen Apparates zur Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung, an welchem ich, der Natur der Sache gemäss, einige Abänderungen getroffen habe. Zunächst benutze ich als innerstes Gefäss ein unten geschlossenes Rohr von 25 mm innerem Durchmesser und 12 cm Länge, aber ohne seitlichen Stutzen. Das bekannte in Hundertstel Grade getheilte Thermometer ist mittelst eines in der Mitte durchschnittenen Korkes mit seitlichem Einschnitt für den Platinrührer, in das Rohr eingesetzt. Das weite Batterieglass wird leer gelassen.

Um mit Hülfe dieses Apparates eine Rhodanacetonbestimmung zu machen, verfare ich folgendermaassen: die zu analysirende Sub-

¹⁾ Also auch von Chloraceton.

stanz, am besten in solcher Menge, dass sie annähernd 1 g Rhodanaceton entspricht, wird in einem 100 ccm fassenden Messkolben abgewogen und durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, worauf der Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt wird; der Lösung werden nun mittels einer Pipette 25 ccm entnommen und in das innerste Rohr des Beckmann'schen Apparates gebracht. Nun setzt man den Apparat zusammen, rührt von Zeit zu Zeit, und beobachtet die Temperatur; schon früher hat man in das Batteriegelas ein Reagensglas mit Normalsodalösung eingehängt, die nach einiger Zeit dieselbe Temperatur wie die Rhodanacetonlösung angenommen haben wird. Sobald das in der letzteren befindliche Thermometer einen constanten Stand zeigt, der auch beim Umrühren keine Veränderung erleidet, wird der Kork auseinander genommen, das Thermometer an die Wandung des Rohres geschoben und 1 ccm der Normalsodalösung mittels einer Pipette zum Rhodanaceton gebracht; man setzt nun den Kork wieder auf und notirt nach längerem Umrühren den höchsten Stand des Quecksilberfadens. Der Versuch wird nun noch einmal wiederholt, wobei das Resultat höchstens um 0.01 bis 0.02 differiren darf; man nimmt das Mittel der beiden gut stimmenden Bestimmungen. Um aus der erhaltenen Zahl den Procentgehalt an Rhodanaceton in der angewandten Substanz zu berechnen, dient folgende einfache Formel:

$$P = \frac{100000 \cdot D}{178 \cdot S}$$

in welcher S die angewandte Substanzmasse in Milligrammen ist, D das gefundene Mittel der Temperaturdifferenzen in Hundertstel Graden und P der Procentgehalt der Substanz an Rhodanaceton.

Die Zahl 178 ist eine Constante; sie drückt in Hundertstel Graden die Temperaturerhöhung aus, welche von 0.25 g reinsten Rhodanacetons unter den beschriebenen Bedingungen verursacht wird. Diese Zahl ist eine empirische, da vorläufig keine physikalischen Kriterien für die absolute Reinheit des angewandten Rhodanacetons garantiren können.

Von den zahlreichen Bestimmungen, die nach dieser Methode ausgeführt worden sind, mögen einige als Beispiele gegeben werden:

| | D | S | P |
|--|--------------------|----------|-----------|
| 1. Bei + 12° gesättigte wässrige Lösung | 1.025 ⁰ | 9.08 g | 6.34 pCt. |
| 2. » + 12° id. » » | 2.82 ⁰ | 25 ccm | 6.32 » |
| 3. » + 15° » » » | 1.16 ⁰ | 10 ccm | 6.51 » |
| 4. Wässeriges Destillat | 1.165 ⁰ | 100 ccm | 0.65 » |
| 5. Präparat vom Jahre 1883 | 1.915 ⁰ | 1.3689 g | 78.59 » |
| 6. Arapides'sches Präparat nach 8 tägigem Vacuum | 1.53 ⁰ | 0.961 g | 89.44 » |

| | D | S | P |
|--|--------------------|----------|------------|
| 7. Dasselbe mit Oxythiazol bei + 14 ^o gesättigt | 1.42 ^o | 0.9736 g | 81.94 pCt. |
| 8. Präparat nach neuer Methode | 1.70 ^o | 0.9727 g | 98.18 » |
| 9. Dasselbe durch Thierkohle gereinigt | 1.90 ^o | 1.0762 g | 99.18 » |
| 10. No. 2 nach Behandlung mit 1 pCt. Thierkohle | 1.055 ^o | 10 cc | 5.92 » |

Die Möglichkeit, welche durch das eben geschilderte analytische Verfahren zum ersten Male geboten war, das Rhodanaceton sicher zu bestimmen und dasselbe unter verschiedenen Umständen quantitativ zu verfolgen, ist für die Lösung der Aufgabe, die ich mir von Anfang an gestellt hatte, die Darstellung des Rhodanacetons möglichst zu vereinfachen, von grossem Nutzen gewesen.

Meine ersten Versuche hatten zum Zweck, die Umsetzung zwischen Chloraceton und Rhodanbaryum bei Gegenwart einer zur Lösung des Letzteren unzureichenden Menge Aethyl- oder Methylalkohols auszuführen; diese Versuche hatten den gewünschten Erfolg, aber sie wurden nicht fortgesetzt, als sich die unter den Umständen naheliegende Thatsache herausstellte, dass es des Alkohols zur Rhodanacetondarstellung gar nicht bedarf, denn Monochloraceton und Rhodanbaryum reagiren, auch bei Ausschluss von Alkohol, rasch und vollständig unter einander. Auf Grund dieser Beobachtung hat sich ein Verfahren ausarbeiten lassen, welches die Darstellung des Rhodanacetons zu einer der einfachsten und am leichtesten auszuführenden Operation gestaltet; man verfährt wie folgt:

Das Monochloraceton wird mit der äquivalenten Menge krystallisirten Rhodanbaryums und einigen massiven Glaskugeln (Murmeln von etwa 10 g Gewicht) in eine Flasche aus starkem Glas gebracht und oft geschüttelt, wobei, bei höherer Zimmertemperatur, durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser während der ersten Stunden zu kühlen ist. Die Kugeln haben den Zweck, das vorübergehend sehr zäh werdende Gemenge alle Zeit bequem durchschütteln zu können. Ist das Gemisch wieder recht flüssig geworden, so wird es sich selbst überlassen, bis es den Geruch nach Chloraceton vollständig verloren hat, wozu je nach der herrschenden Temperatur annähernd 6 bis 15 Stunden nöthig sind. Am besten setzt man die Operation am Nachmittag in Gang, sodass man Zeit hat, sie während der ersten Stunden zu überwachen, und lässt dann das Gemisch über Nacht stehen.

Das Reactionsproduct wird mit viel Aether geschüttelt, der Aether so vollständig als möglich in einen Scheidetrichter abgegossen und der Rückstand noch zweimal mit Aether ausgewaschen.

Der gesammte ätherische Extract wird zur Entfernung von gelöstem Rhodanbaryum¹⁾ wiederholt, mit geringen Mengen Wasser ausgeschüttelt, wobei das Wasser, sobald es sich klar abgesetzt hat, jedesmal getrennt wird, bis einige Tropfen des Waschwassers, mit Wasser verdünnt und mit Eisenchlorid geprüft, die Rhodanreaction nur noch schwach zeigen. Der ätherische Extract wird alsdann im Scheidetrichter so lange stehen gelassen, bis er ganz klar geworden ist²⁾, vom ausgeschiedenen Wasser getrennt und der Aether im Wasserbade bei 40—50° abdestillirt. Das rückständige Oel wird erkalten gelassen, von einer etwa noch aufschwimmenden geringen wässerigen Schicht getrennt, mit halb so viel Wasser versetzt, als man Chloraceton gebraucht hat, und aus dem Wasserbade bei 40 bis 50° unter möglichst geringem Drucke, während durch eine Capillare ein lebhafter Strom trockner Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet wird, so lange destillirt, bis das Wasser vollständig abgedunstet ist; mit dem Wasser gehen die flüchtigen Verunreinigungen des Rhodanacetons als schweres Oel über³⁾.

Das im Kolben zurückgebliebene, genügend getrocknete Oel, obzwar tief braun gefärbt, ist annähernd reines Rhodanaceton⁴⁾.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₄ H ₅ SNO | Gefunden |
| S 27.85 | 27.61 pCt. |

¹⁾ Selbst scharf getrockneter rhodanacetonhaltiger Aether nimmt Rhodanbaryum auf; das gelöste Salz durch wässerige Silbersulfatlösung oder durch successive Behandlung mit verd. Schwefelsäure und Bleioxyd zu entfernen, kann nicht empfohlen werden.

²⁾ Man gelangt zwar rascher zum Ziele, wenn man mit Choralcium-trocknet; dass aber, selbst bei Anwendung von vollkommen neutralem Salz, das Product nicht ganz so rein auszufallen scheint, geht daraus hervor, dass es schneller nachdunkelt.

³⁾ Ueber die Natur der flüchtigen Nebenproducte wird in der weiter unten folgenden Mittheilung »Zur Kenntniss des Monochloracetons« Aufschluss gegeben.

⁴⁾ Um einen Begriff von dem Verhältniss der angewandten Substanzen und der Ausbeute zu geben, mögen die numerischen Data einer grösseren Operation zusammengefasst werden: es wurden angewandt 300 g Chloraceton Siedep. 118—120° und 500 g krystallisirtes Rhodanbaryum; das Reactionsproduct war successive mit 500, 200 und 100 g Aether behandelt worden, also im Ganzen 800 g, von denen 650 g wiedergewonnen wurden; der ätherische Extract wurde 6 mal mit je 25 g Wasser gewaschen und, nach Verjagung des Aethers, mit 150 g Wasser im Vacuum destillirt. Das erhaltene Rhodanaceton betrug 282 g, also über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute; wie man aber später aus dem Studium des angewandten Monochloracetons ersehen wird, muss die Ausbeute thatsächlich von der theoretischen wenig differiren. Vom flüchtigen, in Wasser unlöslichen Destillat, wurden 38 g erhalten. Die ganze Darstellung nahm anderthalb Tage in Anspruch.

0.9727 g thermoanalytisch bestimmt, ergaben eine Temperaturdifferenz von 1.70° (25 ccm), aus welcher sich ein effectiver Rhodanacetongehalt von 98.18 pCt. berechnet.

Es löst sich in Wasser unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes und zeigt sich bei der Prüfung mit Eisenchlorid von Rhodansalz frei; es kann also für alle praktische Zwecke als rein genug betrachtet werden.

Reindarstellung des Rhodanacetons. — Aus dem beschriebenen Material lässt sich ein reineres Product gewinnen, wenn man die gesättigte wässrige Lösung des ersteren mit 1 pCt. Thierkohle in der Kälte behandelt, die filtrirte Lösung mit Aether auszieht und den ätherischen Extract im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Das rückständige Oel ist wenig gefärbt und zeigt bei der Analyse einen Rhodanacetongehalt von 99.18 pCt.¹⁾

Das reinste Product jedoch, welches ich darstellen konnte, erhielt ich, indem ich die geringe Flüchtigkeit des Rhodanacetons im Wasserdampfe und unter möglichst geringem Drucke benutzte; das Rhodanaceton ist für sich im Vacuum nicht destillirbar; im Wasserdampf unter gewöhnlichem Drucke geht es zwar in geringer Menge über, aber das Destillat ist unrein; vereinigt man jedoch beide Verfahren, so erhält man ein Product, welches den Eindruck einer vollkommen reinen, einheitlichen Substanz macht.

Zu diesem Zwecke wird das annähernd reine Präparat in Wasser gelöst und aus dem Wasserbade, bei einer $40-50^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur, im Kohlensäurestrom unter möglichst geringem Drucke rasch destillirt; das Destillat, welches annähernd 0.7 pCt. Rhodanaceton enthält, wird entweder direct oder als ätherischer Extract über Schwefelsäure im Vacuum vom Lösungsmittel befreit.

Das so gereinigte Rhodanaceton stellt ein Oel von kaum sichtbarer Crêmfarbe und merklichem Lichtbrechungsvermögen dar; von den nicht ganz reinen Präparaten unterscheidet es sich vortheilhaft dadurch, dass es nur sehr langsam nachdunkelt; ein vor 3 Monaten dargestelltes Quantum von etwa 15 g, hat sich, an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt, nicht gebräunt; das Gelb der ursprünglichen Farbe ist nur etwas schärfer hervorgetreten. Auch in seinem Verhalten gegen Wasser und Bisulfidlösung offenbart es sich als eine vollkommen einheitliche Substanz; es löst sich nämlich vollständig, während die nicht reinen Präparate einen mehr oder minder bedeutenden Rückstand hinterlassen.

¹⁾ Das Rhodanaceton lässt sich auch durch blosses Schütteln mit Thierkohle annähernd entfärben, das filtrirte Oel ist hellgelb.

Es besitzt das spec. Gewicht 1.200 bei 0° und 1.180 bei + 20°¹⁾; die von Hellon und mir im Jahre 1883 gefundenen Dichten waren resp. 1.209 und 1.195.

Die Vermuthung, die wir damals, veranlasst durch die Schwerflüchtigkeit der Substanz, ausgesprochen haben, sie könnte möglicherweise polymer sein, hat sich bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult als unbegründet erwiesen; die gefundene Zahl entspricht der einfachen Formel $C_4 H_5 SNO$:

| g Substanz (in 2 Bestimmungen) | g Eisessig | Erniedrigung | Gefunden | Berechnet |
|-----------------------------------|------------|--------------|----------|-----------|
| 0.3152 | 15.70 | 0.66° | 118.57 | 114.84 |

Die so gereinigte Substanz erzeugt mit kohlensaurem Natron die meiste Wärmeentwicklung, und zwar bewirkt 1 g in 100 ccm Lösung bei Zusatz von 4 ccm Normalsodalösung, also unter den Bedingungen des oben beschriebenen Werthbestimmungsverfahrens, eine Temperaturerhöhung von 7.12°.

Das reine Rhodanaceton löst sich rückstandslos in 14.3 Theilen Wasser bei + 15°; es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Petroläther, durch welchen es aus seinen organischen Lösungsmitteln gefällt wird; es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, auf dem es schwimmt, leichter in warmem.

Die Veränderung, welche das Rhodanaceton unter dem Einflusse alkalischer Agentien erleidet, ist bereits besprochen worden. Gegen verdünnte Säuren ist es ziemlich beständig; so kann die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure einige Minuten gekocht werden, ohne dass die Substanz wesentlich verändert würde.

Von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird es dagegen unter Wärmeentwicklung und Umwandlung gelöst. Das Studium der hierbei entstehenden Producte soll sobald als möglich in Angriff genommen werden.

¹⁾ Mit Wasser bei + 4° verglichen.