

dünnter Schwefelsäure (2 g concentrirte Salzsäure, 1 g Wasser), so entsteht ein dunkelviolett-gefärbtes Salz, welches die Zusammensetzung eines Bromosulfats, $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_2 \text{SO}_4 \text{Br}_2$, hat:

0.1600 g Sbst.: 0.0697 g CoSO_4 . — 0.1266 g Sbst.: 0.0558 g CoSO_4 . —
0.2370 g Sbst.: 0.0766 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_8\text{Br}_4\text{S}$. Ber. Co 16.71, SO_4 13.59.
Gef. » 16.58, 16.77, » 13.31.

Rhodanat. — Bringt man kalte Lösungen von Bromoaquobromid und von Rhodanammonium zusammen, so entsteht eine klare, rothe Lösung, die auf Zusatz von Alkohol und Aether rothe Nadeln ausscheidet. Das Filtrat ist im durchfallenden Lichte roth, fluorescirt aber stark blau.

Folgende Darstellungsweise liefert die besten Resultate: 1 g reines Bromoaquobromid wird unter öfterem Umrühren eine Stunde lang mit einer sehr concentrirten Lösung von Rhodanammonium digerirt. Dabei entsteht eine aus rothen Nadeln bestehende Masse, die mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und getrocknet wird. Die Krystalle lösen sich in Wasser mit rother Farbe auf, was anzudeuten scheint, dass dabei eine Rhodanatoreihe entstanden ist.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1905.

347. O. C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride ¹⁾.

IV. Methylsulfonyl-isocyanat, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}:\text{CO}$.

(Eingegangen am 3. Mai 1905.)

Obgleich das Studium dieses Körpers noch nicht beendet ist, möchte ich doch die bisher erzielten Ergebnisse veröffentlichen, da ich diese Arbeit vorläufig nicht fortsetzen kann. Durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Methylsulfochlorid konnte ich zwar den oben genannten Körper erhalten, aber in einer Ausbeute, die nur 5 pCt. der Theorie erreichte. Die Versuche, welche angestellt wurden, um die Ausbeute zu erhöhen, ergaben bis jetzt kein besseres Resultat oder verliefen in anderer Richtung.

Zuerst zeigte sich, dass es unmöglich ist, zum Methylsulfonylisocyanat zu gelangen, wenn man das cyansaure Silber mit Methylsulfochlorid in molekularen Mengen mischt und das Gemisch erhitzt. Beide Körper wirken in der Kälte nicht auf einander ein, aber beim Erhitzen tritt plötzlich bei 120° eine stürmische Reaction ein, unter Entwicklung von stechend, nach Mercaptan riechenden, zu Thränen

¹⁾ Diese Berichte 36, 3213, 3218 [1903]; 37, 690 [1904].

reizenden Dämpfen. Es hinterbleibt ein hartes, gelbliches Product, welches keine Spur von Cyanat enthält, sich mit über Natrium destillirtem Aether zu methylsulfonsaurem Aethylester umsetzt und daher wahrscheinlich wesentlich aus Methylsulfonsäureanhydrid besteht.

Ich versuchte die Einwirkung zu mildern, indem ich sie, wie bei Acetyl- und Benzoyl-Isocyanat¹⁾, in mehreren Theilen vor sich gehen liess. Ich operirte folgendermaassen:

In einem Fractionirkolben von 200 ccm wurden 100 g Methylsulfochlorid auf 120° erwärmt und nach und nach, im Laufe einer halben Stunde, 33 g (ein Viertel der Theorie) cyansaures Silber zugesetzt. Nachdem dieses Gemisch noch eine Stunde zwischen 130 und 140° gestanden hatte, wurde es der Destillation im Vacuum unterworfen mit der gleichen Vorsicht wie für das Benzoylisocyanat. Bei 10 mm Druck destillirte zuerst zwischen 50–80° ein Gemisch von unverändertem Chlorid und von Cyanat, welches besonders aufgefangen und einer weiteren Behandlung unterworfen wurde. Die Temperatur stieg nachher rasch, und von 120–140° destillirte eine Flüssigkeit, welche in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte.

Dieses Destillat löst sich theilweise in Aether, woraus es in kleinen derben Prismen krystallisirt. Diese Krystalle schmelzen unscharf bei 66°, lösen sich langsam in Wasser unter Säurebildung und zerfliessen an der Luft. Obgleich der Körper nicht rein genug war, um eine Analyse zu erlauben, lag ohne Zweifel das Methylsulfonsäureanhydrid vor, dessen Bildung durchaus analog ist der Bildung von Benzolsulfonsäureanhydrid. Zum Zweck der Controlle wurde, wie in der folgenden Mittheilung gezeigt wird, durch eine andere Methode reines Methylsulfonsäureanhydrid dargestellt und dieses zeigte in der That dieselben Eigenschaften (Schmp. 71°, Sdp. bei 10 mm Druck 138°, aus Aether in kleinen Prismen krystallisirend und an der Luft zerfliessend).

Der zwischen 50° und 80° übergegangene Antheil wurde wieder bei 130° mit 33 g cyansaurem Silber versetzt, bei 130–140° eine Stunde belassen und der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Operation wurde viermal wiederholt, bis die theoretische Menge von cyansaurem Silber zugesetzt war, und jedesmal bildeten sich beträchtliche Mengen von Methylsulfonsäureanhydrid. Die Reaction war jedoch nicht quantitativ vor sich gegangen, denn das Destillat enthielt noch viel Chlorid, sodass die Behandlung mit cyansaurem Silber fortgesetzt werden musste. Erst nach der achten Operation destillirten von 73.5–75° einige Cubikcentimeter einer farblosen Flüssigkeit, die in der Vorlage zu prächtigen, centimeterlangen, rhombischen Prismen

¹⁾ loc. cit.

erstarre und nur noch Spuren von Chlorid enthielt. Um diese letzten Spuren zu beseitigen, wurden die Krystalle aus wenig reinem, über Phosphorpentoxyd destillirtem Aether umkrystallisirt. In einer Kältemischung scheidet die ätherische Lösung das Cyanat in langen, spiessigen Nadeln aus.

Die nach dieser Reinigung chlorfreien Krystalle erwiesen sich der Analyse nach als reines Methylsulfonyl-isocyanat. Ausbeute: 5–6 g aus 100 g Methylsulfochlorid.

0.3776 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.3462 g Sbst.: 0.0800 g H₂O. — 0.2704 g Sbst.: 28.2 ccm N (16.2°, 723.8 mm). — 0.2205 g Sbst.: 23.7 ccm N (17°, 723.1 mm).

C₂H₃O₃NS. Ber. C 19.82, H 2.50. N 11.59.

Gef. » 19.99, » 2.12, 2.59, » 11.71, 12.04.

Methylsulfonylisocyanat krystallisirt in rhombischen Tafeln beim Erstarren des geschmolzenen Körpers und in spiessigen Nadeln aus einer concentrirten, stark abgekühlten, ätherischen Lösung. Schmp. 31°, Sdp. bei 10 mm Druck: 73.5–75°. Die Krystalle sind gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich und wirken sehr heftig auf Wasser und Alkohol ein.

Wie zu erwarten war, reagirt Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Methylsulfamid, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung in kleinen farblosen Prismen vom Schmp. 88° (90° nach Duguet¹⁾) krystallisirt.

0.1298 g Sbst.: 0.3174 g SO₄Ba. — 0.1732 g Sbst.: 0.4208 g SO₄Ba.

CH₅O₂NS. Ber. S 33.68. Gef. S 33.60, 33.37.

348. O. C. Billeter: V. Entstehung von Anhydriden der Sulfonsäuren durch Einwirkung von Sulfochloriden auf cyansaures Silber.

(Eingegangen am 3. Mai 1905.)

Früher schon²⁾ habe ich betont, dass die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Sulfochloride, in Folge einer noch unaufgeklärten Reaction, welche möglicherweise der intermediären Bildung von Silber-salzen der Sulfonsäuren zuzuschreiben wäre, die Entstehung von Anhydriden der Sulfonsäuren veranlasse. Diese Anhydride wurden folgendermaassen isolirt.

¹⁾ Bull. Acad. roy. de Belgique 1902, 79.

²⁾ Diese Berichte 36, 1903 [3215].