

Angewandte Substanz	Metall	Lösungsmittel	Gesamtausbeute an Keten ¹⁾ %	Ausbeute an isolierbarem Keten %
CH ₂ Br. CO Br	Zn	Äther	7—13	6—10
»	Mg	»	11—12	—
»	Zn	Essigester	8—12	6—9
»	Mg	»	12—14	—
CH ₂ Br. CO Cl	Zn	Äther	3.7	0.25
»	»	Essigester	4.4	0.25

Es wurde auch versucht, andere Metalle mit dem Bromacetyl-bromid in Reaktion zu bringen. K, Na, Ca, Fe, Al, Cd (in Form von Spänen oder Pulver) wirken auf ätherische oder Essigesterlösungen desselben nicht ein; Ag nur schwach; außer von Zn wird das Bromid nur noch von Mg (Späne) heftig angegriffen. Die Gesamtausbeute an Keten ist groß, am Schluß der Reaktion entstehen aber solche Mengen Halogenwasserstoff, daß man kein Keten isolieren kann. Zu in anderer Form angewandt, z. B. als Pulver oder Zinkwolle²⁾, bot keinen Vorteil.

608. A. Hantzsch: Bemerkung über die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf Cyamido-dithiocarbonate.

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

In einer Arbeit von Wolvekamp und mir, in welcher die Konstitution des Xanthanwasserstoffs und der Persulfocyanate aufgeklärt und die sogen. Dithiocyansäure (CN)₂(SH)₂ als Cyamidodithiokohlensäure (HS)₂C:N.CN erwiesen worden ist³⁾, wurde auch ein Produkt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Cyamido-dithiocarbonate flüchtig erwähnt und unter aller Reserve als Salz der Thiocarbamido-dithiokohlensäure, (HS)₂C:N.CS.NH₂, angesprochen, aber deshalb nicht näher untersucht, weil nach unserer Ansicht die allein wesentliche Frage nach der Konstitution der oben erwähnten Verbindungen bereits ohnedem eindeutig beantwortet worden ist.

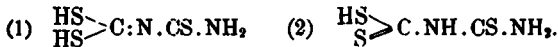
¹⁾ Die ersten vier Versuche wurden wiederholt ausgeführt, die Ausbeuten wechselten sehr stark, und sind abhängig vom Ausgangsmaterial und sonst nicht ergründeten Bedingungen. Länger gestandenes, also etwas zersetztes Bromid reagiert viel günstiger als frisch dargestelltes.

²⁾ Zinkwolle wurde uns von der Firma Aug. Böhne u. Co., Freiburg i. B., in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

³⁾ Ann. Chem. **331**, 265.

Nun haben soeben Rosenheim, Levy und Grünbaum¹⁾ das aus Schwefelwasserstoff und Cyanid-dithiocarbonat entstehende Salz als Kaliumsalz der Trithioallophansäure, HS.CS.NH.(S.NH₂), erwiesen und hieran einige Bemerkungen geknüpft, die einer kurzen Berichtigung bedürfen.

Zunächst sind Thiocarbamido-dithiokohlensäure (1) und Trithioallophansäure (2) tautomere Stoffe:



Es ist somit unrichtig, daß die genannten Autoren die Trithioallophansäure als ein Reduktionsprodukt auffassen, indem sie behaupten, »daß der Schwefelwasserstoff sich nicht einfach an das Cyanidodithiocarbonat angelagert hatte, sondern daß gleichzeitig eine Reduktion eingetreten war«; es ist somit auch nicht gerechtfertigt, aus dieser irrigen Auffassung einen Gegensatz zu der meinigen zu konstruieren. Richtig ist nur, daß das von Wolvekamp gar nicht analysierte (weil für uns unwichtige) Salz sich von einer einbasischen und nicht von einer zweibasischen Säure ableitet, und daß hiernach die zugehörige Säure in der Tat als Trithioallophansäure erscheint.

Wenn unsere Angabe, daß das Salz nach einiger Zeit in Wasser nicht mehr klar löslich sei, beanstandet wird (l. c. S. 2924), so ist hierfür ein genügender Grund wohl kaum vorhanden, da unmittelbar darauf (S. 2926) angeführt wird, daß sich »die wäßrige Lösung nach einiger Zeit zersetzt.«

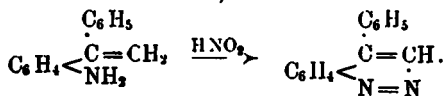
Endlich ist die Behauptung von Rosenheim, Levy und Grünbaum, daß »ein hüdniger Beweis für die (von Wolvekamp und mir) angeführten Strukturformeln noch aussteht«, und daß erst »durch die Entdeckung der Trithioallophansäure die von Hantzsch und Wolvekamp für den Xanthanwasserstoff aufgestellte Formel eine festere Stütze erhalten zu haben scheint«, nach meiner Ansicht nicht gerechtfertigt; denn die Konstitution der fraglichen Verbindungen ist so eindeutig bestimmt worden, daß sie durch den Nachweis, daß Schwefelwasserstoff sich mit Cyanidodithiokohlensäure zu Trithioallophansäure vereinigt, nicht noch gestützt zu werden braucht.

609. Oskar Widman:

Zur Geschichte der Cinnolin-Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

In dem mir heute zugegangenen Heft dieser Berichte (42, 3115 [1909]) lese ich eine Abhandlung von R. Stoermer und H. Fincke, betitelt »Eine neue Synthese von Cinnolin-Derivaten«, worin die Beobachtung mitgeteilt wird, daß Cinnolin-derivate in gewissen Fällen dargestellt werden können durch Diazotierung einer Aminogruppe, die sich in Orthostellung zu einer olefinischen Seitenkette befindet, z. B.:



¹⁾ Diese Berichte 42, 2923 [1909].