

#### 440. Nils von Zweigbergk: Nitril und Sulfamid der Thiodiglykolsäure.

(Eingegangen am 1. November 1912.)

In einem anderen Zusammenhang habe ich das Nitril und Sulfamid der Thiodiglykolsäure dargestellt; da diese Verbindungen noch nicht in der Literatur beschrieben sind, will ich in aller Kürze über sie berichten.

Beide sind aus Monochlor-acetonitril gewonnen.

##### Thio-diglykolsäure-nitril, $S(CH_2.CN)_2$ .

Leitet man gleichzeitig in eine ätherische Lösung des Nitrils trocknen Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein, so scheidet sich unter Erwärmung der Lösung Chlorammonium ab. Das Einleiten von Gas wird unterbrochen, wenn sich die Lösung wieder abkühlt. Das Chlorammonium wird abfiltriert und die Lösung bei gutem Luftzuge in der Kälte konzentriert. Das Thio-diglykolsäure-nitril scheidet sich dann in weißen Blättern ab, die rasch abgesaugt werden, ehe die fast eiskalte Lösung sich erwärmt. Umzukristallisieren am besten aus Methylalkohol; weiße rhombische Tafeln. Schmp. 45.5—46.5°.

0.1907 g Sbst.: 0.3019 g  $CO_2$ , 0.0689 g  $H_2O$ . — 0.2094 g Sbst.: 45.1 ccm feuchter Stickstoff (19°, 770.5 mm). — 0.2697 g Sbst.: 0.5634 g  $BaSO_4$ .

$C_4H_4N_2S$ . Ber. C 42.8, H 3.6, N 25.0, S 28.6.

Gef. » 43.2, » 4.0, » 25.0, » 28.7.

0.2684 g Sbst. in 13.97 g Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.650°.

Mol.-Gew. Ber. 112.1. Gef. 115.

Die Ausbeute ist bei kleinen Mengen (<5 g) bis zu 50% Rohprodukt, bei größeren viel schlechter.

Dieselbe Substanz wurde auch aus Acetonlösung auf gleiche Weise gewonnen.

Da das Nitril ohne Zersetzung, wenigstens ohne Verkohlen flüchtig zu sein schien, wurde ein Versuch gemacht, es aus dem Ammoniumsalz der entsprechenden Säure durch Destillation mit 4 Mol. Phosphor-pentoxyd bei 20 mm Druck darzustellen; hierbei trat aber nur eine plötzliche Zersetzung der ganzen Reaktionsmasse zu einem porösen, aufquellenden Pech ein.

##### Thio-diglykolsäure-sulfamid, $S(CH_2.CS.NH_2)_2$ .

Sättigt man dagegen eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Monochloracetonitrils mit Schwefelwasserstoff, so geht die Reaktion weiter. Die Lösung, vom ausgeschiedenen Chlorammonium befreit und in der Kälte konzentriert, gibt das Sulfamid der Thiodiglykol-

säure als eine dunkelgefärbte Krystallmasse. Durch Waschen mit wenig Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig geht sie in gelbweiße Blätter über, die sich bei 124—125° zersetzen.

0.2369 g Sbst.: 33.2 cem trockner Stickstoff (16.5°, 728 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.8064 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 15.5, S 53.4.

Gef. » 15.8, » 53.2.

0.1391 g Sbst. in 17.65 g Phenol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.315°.

Mol.-Gew. Ber. 180.3. Gef. 180.

Die Substanz gibt die gewöhnlichen Reaktionen der Sulfamide: Schwärzt in der Wärme alkalische Bleilösung usw. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, beim Erwärmen aber tritt Zersetzung ein. In Eisessig wird das Sulfamid nur spurenweise zersetzt, doch darf man beim Umkrystallisieren nicht zu hoch erhitzen. Dies ist auch nicht nötig, da der Temperaturkoeffizient ziemlich groß ist.

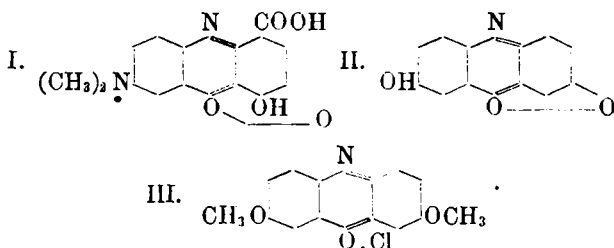
Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 441. F. Kehrmann und A. Beyer: Über die Methylierung des Gallocyanins, des Pyrogallins und des Azurins.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 11. November 1912.)

Es ist seit langem bekannt, daß sich Gallocyanin (Formel I) durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in der Carboxylgruppe methylieren läßt. Der so erhaltene Methylester<sup>1)</sup> dient unter dem Namen »Prune« in der Textilfärberei zu den gleichen Zwecken wie Gallocyanin, kann aber auch zum Färben von tannierter Baumwolle Verwendung finden.



<sup>1)</sup> welcher auch aus Gallussäure-methylester dargestellt wird. D. R.-P. 45786 [1887].