

# Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Sulfoocyansäure und ihre Salze;

von

**M. Nencki.**

Vor ungefähr vier Jahren mit Untersuchungen über Sulfoharnstoff beschäftigt, habe ich gefunden, dass Sulfoharnstoff durch Essigsäureanhydrid zu Acetylsulfoharnstoff und durch Monochloressigsäure zu salzsaurem Glykolylsulfoharnstoff umgewandelt wird.<sup>1)</sup> Während ich noch mit den Analysen des letzteren Körpers beschäftigt war, haben fast gleichzeitig Maly<sup>2)</sup> und Volhard<sup>3)</sup> ihre Arbeiten über den gleichen Gegenstand veröffentlicht, weshalb ich mich veranlasst sah, meine Untersuchungen hierüber einzustellen. Dagegen suchte ich zu erforschen, wie Essigsäureanhydrid gegenüber dem, dem Sulfoharnstoff isomeren Rhodanammonium sich verhalten würde. Gemeinschaftlich mit Leppert<sup>4)</sup> haben wir dann gefunden, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rhodanammonium essigsaures Ammoniak, Acetamid, Blausäure und Acetylpersulfoocyansäure entstehen. Die letztere Substanz hat kürzlich Ph. de Clermont<sup>5)</sup> auch durch directe Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Persulfoocyansäure dargestellt.

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 598.

2) Anz. d. Akad. d. Wiss. z. Wien 1873, No. 6.

3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 383.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 902.

5) Bull. de la Soc. chim. **25**, 525.



die Substanz nur noch einmal aus siedend heissem Wasser umzukrystallisiren, um sie in chemisch reinem Zustande zu erhalten.

Die Elementaranalysen dieser Verbindung zeigten, dass ihr die empirische Formel  $C_3H_3NS_2O$  zukommt.

0,2551 Grm. der über  $SO_4H_2$  getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,2527 Grm.  $CO_2$  und 0,0576 Grm.  $H_2O$  oder 27,00 % C und 2,50 % H.

0,400 Grm. gaben 0,3968 Grm.  $CO_2$  und 0,0820 Grm.  $H_2O$  oder 27,05 % C und 2,27 % H.

0,2729 Grm. aus Alkohol umkrystallisirter Substanz gaben 0,2778 Grm.  $CO_2$  oder 27,76 % C und 0,056 Grm.  $H_2O$  oder 2,28 % H.

0,4208 Grm. der aus Wasser umkrystallisirten Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius<sup>1)</sup> 1,4768 Grm.  $SO_4Ba$  oder 48,19 % S.

0,2552 Grm. der Substanz gaben 0,8908  $SO_4Ba = 47,94$  % S.

0,4439 „ „ „ „ 1,5510  $SO_4Ba = 47,98$  „ S.

0,2299 Grm. der Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 21,5 Ccm. N-Gas bei 710 Barometerst. und 12,5° T. oder 10,30 % N.

0,3885 Grm. der Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 36 Ccm. N-Gas bei 15° T. und 710 Barometerst. oder 10,26 % N.

Die Zusammenstellung der analytischen Data ergibt daher mit der obigen Formel genaue Uebereinstimmung.

---

1) Die Schwefelbestimmungen mussten mit starker Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 ausgeführt werden und das Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre so lange fortgesetzt, bis kein Druck mehr vorhanden war. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz hat sich immer Schwefel abgeschieden, der nur schwer oxydirt wurde. Dem schwefelsauren Baryt war dann auch nach wiederholtem Eindampfen der Salpetersäure constant salpetersaures Barium beigemengt, das erst nach dem Glühen des  $SO_4Ba$  durch Waschen mit HCl entfernt wurde. Die Schwefelbestimmungen wurden von Herrn Dr. Hammerbacher ausgeführt. Bestimmungen mit Soda und chlorsaurem Kalium missglückten bei dieser Substanz stets. Mischungen der Substanz mit Soda und chlorsaurem Kalium, auch bei bedeutend grösserem Gehalt an Soda als gewöhnlich, explodirten jedesmal. Auch bei den volumetrischen Stickstoffbestimmungen bin ich bei dieser Substanz auf Schwierigkeiten gestossen. Verbrennungen mit  $PbCrO_4$  gaben keinen constanten und stets zu hohen N-Gehalt. Dem Gase war Sauerstoff beigemengt, nachweisbar durch Pyrogallussäure. Ich habe daher bei der N-Bestimmung diese, so wie die weiter zu beschreibenden Substanzen immer mit CuO verbrannt.

#### 4 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

	Versuch.			Theorie.	
C	27,00	27,05	27,76 pCt.	C <sub>3</sub>	27,06 pCt.
H	2,50	2,27	2,28 „	H <sub>3</sub>	2,18 „
S	48,19	47,94	47,98 „	S <sub>2</sub>	48,12 „
N	10,30	10,26	— „	N	10,51 „
				O	12,13 „
				100,00	

Dieser schön krystallisirende Körper, der die Eigenschaften einer Säure hat und den ich Rhodaninsäure nennen werde, ist nur sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und wird am besten aus siedend heisser wässriger Lösung umkrystallisirt. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in freien und kohlen-sauren Alkalien, so wie in Ammoniak. Aus den alkalischen Lösungen wird er durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt. Auf Lakmuspapier reagirt er sauer und schmeckt schwach bitter. Man erhält 25—30 pCt. Rhodaninsäure von dem Gewichte der angewandten Chloressigsäure.

Die Rhodaninsäure giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze, vorzugsweise aber derjenigen, die zu Schwefel grössere Verwandtschaft haben als zu Sauerstoff, in Wasser schwer oder gar nicht lösliche, zum Theil kry-stallinische Niederschläge, die entweder Salze der Rho-daninsäure oder häufiger Doppelsalze mit der betreffenden Metalllösung sind, indem die Säure eine ausgesprochene Neigung hat, Doppelsalze zu bilden.

Rhodaninsaures Kupfer =  $(C_3H_2NS_2O)_2Cu + H_2O$  wird erhalten durch Vermischen wässriger Rhodaninsäurelösung mit verdünnter Kupfervitriollösung als ein amorpher, gelb-grüner Niederschlag, der beim Trocknen schmutzig gelb wird.

0,2207 Grm. dieses Salzes gaben 0,0502 Grm. CuO = 18,12 % Cu und 0,1622 Grm. lieferten 12 Ccm. N-Gas bei 15° T. und 713 Bst. oder 8,11 % N.

Die obige Formel verlangt 8,10 % N und 18,37 % Cu.

Wird dieses Salz in viel kochendem Wasser vertheilt und mit heisser Salzsäure übergossen, so löst es sich mit gelbrother Farbe zum grossen Theil wieder auf mit Hinterlassung eines harzigen Rückstandes von zersetzter Rho-

daninsäure, und aus der siedend heiss filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten in goldgelben Nadeln ein schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung:  $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ . Eine vollständige Analyse dieses über  $SO_4H_2$  getrockneten Kupferchlorürsalzes ergab folgende Zahlen:

0,2476 Grm. gaben 0,1823 Grm.  $CO_2$  und 0,047  $H_2O$  oder 20,08 % C und 2,12 % H und 0,2404 Grm. gaben 0,177 Grm.  $CO_2$  und 0,0502 Grm.  $H_2O$  oder 20,07 % C und 2,31 % H.

0,3023 Grm. gaben 0,1130 Grm.  $AgCl$  oder 9,24 % Cl.

0,5300 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1112 Grm.  $CuO$  oder 16,76 % Cu.

Ein anderes, noch einmal aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirtes Präparat lieferte folgende Zahlen:

0,1948 Grm. der Substanz gaben 0,0418  $CuO$  = 17,134 % Cu.

0,3640 " " " " 0,1438  $AgCl$  = 9,765 % Cl.

0,0990 " " " " 0,2555  $SO_4Ba$  = 35,3 % S.

0,1969 " " " " 13,6 Cem. N-Gas bei 11° T. und

714 Mm. Barometerst. oder 7,55 % N.

	Versuch.			Theorie.	
	I.	II.		$(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$	
C	20,08 und 20,07 pCt.	— pCt.	$C_6$	19,73 pCt.	
H	2,12 2,31 „	— „	$H_6$	1,65 „	
N	— — „	7,55 „	$N_2$	7,67 „	
S	— — „	35,30 „	$S_4$	35,07 „	
O	— — „	— „	$O_2$	8,77 „	
Cu	16,76 — „	17,13 „	Cu	17,39 „	
Cl	9,24 — „	9,76 „	Cl	9,72 „	

Das Salz  $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$  wurde in Wasser vertheilt und durch Einleiten von  $H_2S$  zersetzt. Aus der heiss von dem abgeschiedenen Schwefelkupfer filtrirten Lösung krystallisirte freie Rhodaninsäure in den für sie charakteristischen Formen aus. Zur völligen Sicherheit wurde die auskrystallisirte Substanz noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen über  $SO_4H_2$  der C- und H-Gehalt bestimmt.

0,289 Grm. der Substanz gaben 0,2884 Grm.  $CO_2$  und 0,0695 Grm.  $H_2O$  oder 27,21 pCt. und 2,67 pCt. H.

Die Formel  $C_3H_3NS_2O$  verlangt 27,06 % C und 2,18 % H.

Eine ammoniakalische Rhodaninsäurelösung giebt mit

## 6 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol einen schwarzen körnigen Niederschlag, der ein Cuprammoniumsalz zu sein scheint. Präparate verschiedener Darstellung haben jedoch keine übereinstimmenden Zahlen ergeben.

Wässrige Lösung der Rhodaninsäure bildet mit Bleilösungen mehrere Salze, die jedoch mikroskopisch untersucht nicht homogen erscheinen. Stark verdünnte Lösungen der Rhodaninsäure in 90% Alkohol mit überschüssiger alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt erzeugen einen gelblichen, aus homogenen mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Sind die Lösungen concentrirter, so ist der Niederschlag amorph. Die Analyse eines unter dem Mikroskope ganz gleichmässig aussehenden krystallinischen Präparates, das über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet wurde, lieferte Zahlen, die ziemlich annähernd auf die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O})_2\text{Pb} + \text{PbO}$  stimmen.

0,3285 Grm. der Substanz mit  $\text{NO}_3\text{H}$  im zugeschmolzenen Rohre oxydirt gaben 0,2823 Grm.  $\text{SO}_4\text{Pb}$  oder 58,71% Pb.

0,5319 Grm. der Substanz gaben 0,2171 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0443 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 11,13% C und 0,92% H.

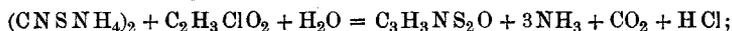
0,574 Grm. der Substanz gaben 19 Ccm. N-Gas bei 17° T. und 720 Mm. Barometerst. oder 3,64% N.

Versuch.		Theorie.	
C	11,13 pCt.	$\text{C}_6$	10,38 pCt.
H	0,92 „	$\text{H}_4$	0,58 „
N	3,64 „	$\text{N}_2$	4,00 „
Pb	58,71 „	$\text{Pb}_2$	59,64 „

Auch die Niederschläge, die durch  $\text{NO}_3\text{Ag}$  in Rhodaninsäurelösungen hervorgerufen werden, sind nicht homogen, zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph. Ich habe sie nicht analysirt. Ammoniakalische Lösungen der Rhodaninsäure und des Silbers geben anfangs Niederschläge, die aber sehr bald schon in der Kälte unter Bildung von braunen Farbstoffen sich zersetzen. Bemerkenswerth und für die Beurtheilung der molekularen Structur der Rhodaninsäure von Bedeutung ist es, dass Rhodaninsäure mit Ammoniak kein Salz zu bilden im Stande ist. Wird eine concentrirte ammoniakalische Lösung der Säure, sei es auf dem Wasserbade, sei es im Exsiccator, über

$\text{SO}_4\text{H}_2$  verdunstet, so geht alles Ammoniak weg und reine Rhodaninsäure hinterbleibt. Von fixen Alkalien wird sie beim Erwärmen leicht zersetzt. Die angesäuerte Lösung riecht dann nach  $\text{SH}_2$ . Von stärkeren oxydirenden Agentien wird sie heftig angegriffen, meistens unter Abscheidung von Schwefel. Trocken erhitzt schmilzt sie im Capillarröhrchen bei  $168\text{--}170^\circ$  zu einer klaren braunrothen Flüssigkeit, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung.

Die Bildung der Rhodaninsäure erfolgt sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



jedoch treten dabei in Folge secundärer Reactionen noch andere Produkte auf. Obgleich die Einwirkung der Chloressigsäure auf Rhodanammonium auch in wässriger Lösung eine sehr heftige und die Gasentwicklung eine sehr stürmische, fast momentane ist, suchte ich in einem eigens dazu angestellten Versuche wenigstens qualitativ die auftretenden Gase zu bestimmen. Es wurde zu diesem Zwecke Rhodanammonium, Chloressigsäure und Wasser in den oben angegebenen Verhältnissen in einem mit Kühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Statt der Vorlage wurde das andere Ende des Kühlrohres mit einem U-förmigen, in einer Mischung von Eis und Kochsalz befindlichen Rohre verbunden. Die entweichenden Gase passirten sodann Röhren mit Chlorcalcium, Kautschuckstückchen und Quecksilberoxyd gefüllt. Das so nicht zurückgehaltene Gas wurde im Eudiometer über Quecksilber aufgefangen. In der abgekühlten U-förmigen Röhre wurden Blausäure und Schwefelcyanwasserstoffsäure condensirt. Das entweichende Gas bestand vorwiegend aus Kohlenoxyd, Kohlenoxydsulfid, Kohlensäure neben wenig Schwefelwasserstoff. Die von der im Kolben auskrystallisirten Rhodaninsäure filtrirte, stark nach Blausäure riechende Lauge hinterliess auf dem Wasserbade verdunstet hauptsächlich Salmiak neben wenig Rhodanammonium.

Genau wie aus Rhodanammonium entsteht die Rhodaninsäure beim Erwärmen concentrirter wässriger Lö-

## 8 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

sungen von Chloressigsäure auch mit anderen Salzen der Rhodanwasserstoffsäure, — geprüft wurde darauf Rhodankalium und Rhodannatrium. Freie Rhodanwasserstoffsäure mit Chloressigsäure erwärmt liefert ein wesentlich anderes Produkt, das weiter unten beschrieben werden soll.

### Die Farbstoffe der Rhodaninsäure.

Die Rhodaninsäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie in Farbstoffe übergeht. Mit schwach oxydierenden Agentien, so mit Jod in alkoholischer Lösung, rothem Blutlaugensalz, am zweckmässigsten jedoch mit Eisensalzen (Eisenchlorid oder Eisenvitriol) in wässriger Lösung erwärmt, geht sie unter schwacher Gasentwicklung in einen rothbraunen, in Wasser sehr wenig löslichen Farbstoff über, der aber nicht homogen ist, sondern mindestens aus zwei verschiedenen Oxydationsprodukten der Rhodaninsäure besteht. Da mir ursprünglich die Kenntniss dieser Farbstoffe nicht ohne praktische Bedeutung zu sein schien, so habe ich auf Grund mehrfacher Versuche folgendes Verfahren als das ergiebigste ermittelt.

Ein Theil Rhodaninsäure wird in siedend heissem Wasser gelöst und noch heiss mit einer concentrirten Lösung von 5 Theilen Eisenchlorid versetzt. Es entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, offenbar ein Eisensalz der Rhodaninsäure, der jedoch in wenigen Augenblicken schön braunroth wird, und gleichzeitig findet Gasentwicklung statt. Nach etwa einer halbstündigen Digestion auf dem Wasserbade lässt man erkalten, worauf sich der Farbstoff als körniger Niederschlag zu Boden absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit wird nun abgossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr die Eisenreaction zeigt. Hierauf auf Fliesspapier und zuletzt über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über 80 pCt. von dem Gewichte der angewandten Rhodaninsäure. Das während des Erwärmens entweichende Gas ist hauptsächlich Kohlenoxysulfid, kenntlich schon an

dem charakteristischen Geruche. Entzündet brannte es mit schwach blauer Flamme, und über Quecksilber aufgefangen wurde das Gas von Kalistückchen fast vollständig absorbiert. Das Kali, in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, entwickelte reichlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Aus dem Rohprodukte habe ich auf folgende Weise einen Farbstoff, den ich Rhodaninroth nennen werde, isolirt.

Der über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknete Farbstoff wurde mit 90 pCt. Alkohol gekocht und nach dem Erkalten von dem ungelösten filtrirt. Das alkoholische Filtrat verdunstet, der Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag sorgfältig auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zunächst auf Fliesspapier, sodann über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bis zu constantem Gewichte getrocknet ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2393 Grm. der Substanz in offenem Rohre mit  $\text{PbCrO}_4$  verbrannt gaben 0,2588 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0330 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterliessen 0,0055 Grm. Asche, aus Eisenoxyd bestehend, oder nach Abzug der Asche 29,59 % C und 1,56 % H.

0,1904 Grm. gaben 0,5978 Grm.  $\text{BaSO}_4$  oder nach Abzug der Asche 44,11 % S.

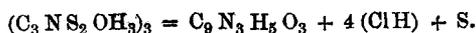
0,305 Grm. oder 0,2987 Grm. aschefrei mit  $\text{CuO}$  verbrannt gaben 32 Ccm. N-Gas bei  $13^\circ$  T. und 701 Barometerst. oder 11,70 % N.

0,2217 Grm. oder 0,2171 Grm. aschefrei gaben 23 Ccm. N-Gas bei 709 Barometerst. und  $12^\circ$  T. oder 11,70 % N.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass dem Rhodaninroth die Formel:  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_5\text{O}_3$  zukommt.

Versuch.		Theorie.	
C	29,59 %	$\text{C}_9$	29,75 %
H	1,56 „	$\text{H}_5$	1,38 „
N	11,70 „ u. 11,70 %	$\text{N}_3$	11,57 „
S	44,11 „	$\text{S}_5$	44,07 „
		$\text{O}_3$	13,23 „

Die Entstehung des Rhodaninroth erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



## 10 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

Das Rhodaninroth stellt im trocknen Zustande ein braunrothes Pulver dar, das beim Reiben grünen metallischen Glanz annimmt. In heissem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether, leicht in kaustischen kohlensauern Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind prächtig roth, ähnlich der Orseille. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren in amorphen braunrothen Flocken gefällt. Das Rhodaninroth zeigt demnach Eigenschaften einer Säure, obgleich es mir nicht gelang, Salze mit Alkalien zu erhalten. Heisse wässrige oder auch ammoniakalische Lösungen des Rhodaninroths geben mit Kupfer- und Silberlösungen amorphe braunrothe Niederschläge, unlöslich in überschüssigem Ammoniak. Das Rhodaninroth gleicht darin der Rhodaninsäure, die, wie oben erwähnt, ebenfalls nur mit Metallen Salze bildet, welche im Allgemeinen grössere Verwandtschaft zu Schwefel als zu Sauerstoff zeigen. Aus dem in kaltem Alkohol ungelöst gebliebenen Theil des Rohproduktes, etwas mehr wie die Hälfte der Gesamtmenge betragend, kann durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Alkohol Verdunsten der alkoholischen Lösung, Wiederaufnehmen des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure oder Essigsäure ein brauner amorpher Farbstoff gewonnen werden, der sich mit schön violetter Farbe in Alkalien löst, der aber nicht homogen ist. Wird nämlich das Rohprodukt so lange mit  $\text{NH}_3$  extrahirt, als sich noch etwas löst, so bleibt nur Schwefel zurück; der letzte Antheil aber wird von Ammoniak nicht mehr mit violetter, sondern mit rein blauer Farbe gelöst. Die Elementaranalysen des Präparates ergaben auch zwar nahe stehende, jedoch nicht übereinstimmende Zahlen. So wurde in einer mit Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällten und über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneten Portion gefunden: C 28,73%, H 2,24 und 38,05% S. Ein Präparat von einer anderen Darstellung herrührend und mit Salzsäure gefällt ergab: C 30,9%, H 2,62%, S 39,49% nach der Methode von Carius und 39,59% nach der von Kolbe bestimmt. Aus diesen Analysen geht jedenfalls hervor, dass dieses Pro-

dukt in 100 Theilen weniger Schwefel enthält und durch weitere Abspaltung von S vielleicht als COS aus der Rhodaninsäure entsteht.

Sowohl das Rhodaninroth, als auch der violette Farbstoff werden in der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säuren auf Seide und Wolle direct fixirt. Alkalische Lösungen des Rohproduktes färben Baumwolle blau. Durch heisse Seifenlösungen wird die Farbe zum Theil wieder entfernt. Die Schönheit, die grosse Intensität der Farbstoffe, so wie ihre leichte Darstellung machten es wünschenswerth, ihre technische Anwendung zu versuchen. Das Haus Geigy u. Comp. in Basel hatte die grosse Freundlichkeit, grössere Quantitäten des Farbstoffes darzustellen und in Färbereien Versuche damit anstellen zu lassen. Das Rohprodukt hat sich auch wirklich in der Anwendung als „Orseilleersatz“ vortrefflich bewährt. Leider scheiterte die praktische Verwerthung an der Schwierigkeit, Chloressigsäure zu billigem Preise herzustellen, und manche von uns zur Chlorirung der Essigsäure angestellten Versuche lieferten keine günstigeren Resultate, als nach den bisherigen Methoden.

Wird ammoniakalische Rhodaninsäurelösung mit Chloralhydrat erwärmt, so entweicht in Strömen Chloroform, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Färbung an und durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein gelbbrauner Farbstoff als körniger Niederschlag aus. Dieser Farbstoff, in Aether, Alkohol und Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslich, wird ebenfalls durch Säuren aus der alkalischen Lösung auf pflanzlicher und thierischer Faser fixirt. Ich habe ihn jedoch nicht weiter untersucht.

#### Die Carbaminsulfoessigsäure.

Die unerwartete Reaction, welche zwischen Chloressigsäure und sulfo-cyansäuren Salzen stattfindet, veranlasste mich, das Verhalten der Chloressigsäure zu freier Sulfo-cyansäure zu prüfen. In der Erwartung, dadurch vielleicht Aufklärung über den Entstehungsprocess und molekulare

## 12 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

Struktur der Rhodaninsäure zu erhalten, habe ich ein Gemisch von 250 Grm. Rhodanammonium und 250 Grm. englischer Schwefelsäure, die letztere mit dem 4fachen Gewichte Wasser vorher verdünnt, aus einer Retorte destillirt, so lange, bis etwa  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit übergangen. Das Destillat liess ich etwa 12 Stunden zur Entfernung der Blausäure an der Luft stehen, sodann wurde filtrirt, der Flüssigkeit 30 Grm. reine Chloressigsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die während des Eindampfens entweichende Salzsäure war ein Anzeichen, dass auch hier eine Reaction stattfindet. Die Flüssigkeit wurde nun so lange auf dem Wasserbade verdunstet, bis aus einer herausgenommenen Probe beim Abkühlen Krystalle sich abschieden. Hierauf liess ich erkalten und filtrirte die abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge ab, welche letztere weiter auf dem Wasserbade bis etwa auf die Hälfte ihres Volumens concentrirt, beim Erkalten zu einem aus wasserhellen rhombischen Tafeln bestehenden Krystallbrei erstarrte. Die erste Krystallisation ist in der Regel nicht homogen. Schon mit blossem Auge erkennt man, dass den wasserhellen rhombischen Krystallen in geringer Menge noch ein gelber Körper beigemischt ist. Die mikroskopische Untersuchung zeigt denn auch, dass der gelbe Körper Rhodaninsäure ist, leicht kenntlich an der Krystallform, so wie durch die Farbenreaction mit Eisensalzen. Die zweite Krystallisation ist dagegen ganz homogen. Die abfiltrirten Krystalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet. Einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, sind sie chlorfrei und chemisch rein. Die Elementaranalyse des über  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  getrockneten Körpers, den ich Carbaminsulfocessigsäure nennen werde, ergab folgende Zahlen:

0,226 Grm. der Substanz gaben 0,2216 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,079 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 26,80 % C und 3,88 % H.

0,1845 Grm. gaben 17 Ccm. N-Gas bei 14° T. und 706 Mm. Bst. oder 10,03 % N.

0,2375 Grm. gaben, nach der Carius'schen Methode oxydirt, 0,4075 Grm.  $\text{SO}_4 \text{Ba}$  oder 23,56 % S.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass dem Körper die Formel:  $C_3H_5NSO_3$  zukommt.

	Versuch.		Theorie.
C	26,30 pCt.	C <sub>3</sub>	26,67 pCt.
H	3,88 „	H <sub>5</sub>	3,70 „
N	10,03 „	N	10,37 „
S	23,56 „	S	23,70 „
		O	35,56 „

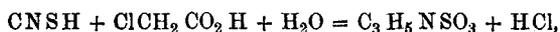
Die Carbaminsulfoessigsäure schmeckt und reagirt sauer. In Wasser, namentlich in der Wärme und Alkohol, ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Sie lässt sich gut und ohne jede Zersetzung aus heisser wässriger Lösung umkrystallisiren. Da der Gehalt an freier Sulfoeyansäure in den Destillaten, wie sie durch Erhitzen von Rhodansalzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden, wechselnd ist, so war es nicht gut möglich, die Gewichtsverhältnisse für die vortheilhafteste Darstellung der Carbaminsulfoessigsäure zu ermitteln. Als in einem Versuche dem Destillate von 250 Grm. Rhodanammonium 50 Grm. Chloressigsäure zugesetzt wurden, erhielt ich nur Carbaminsulfoessigsäure, frei von Rhodaninsäure. Doch war die Ausbeute geringer als bei Anwendung von nur 30 Grm. Chloressigsäure, wo ich im Mittel aus mehreren Versuchen aus 30 Grm. Chloressigsäure etwa 5 Grm. Carbaminsulfoessigsäure erhielt.

Auf Grund der analytischen Resultate glaubte ich anfangs die zuerst von Heintz<sup>1)</sup> erhaltene Sulfoeyanessigsäure mit einem Molekül Krystallwasser  $CNS-CH_2CO_2H + H_2O$  vor mir zu haben. Leicht konnte ich mich jedoch überzeugen, dass dem nicht so ist. Nach Heintz schmilzt die Sulfoeyanessigsäure bei  $128^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch strahlig oder blättrig erstarrt. Ich habe den Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Substanz zum wiederholten Male constant bei  $143^{\circ}$  gefunden. In dem Augenblicke, wo sie geschmolzen ist, findet auch Gasentwicklung statt. Wurden

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 232.

## 14 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

grössere Portionen der Säure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so zersetzte sie sich unter heftiger Gasentwicklung. Die entweichenden, zum Husten reizenden Dämpfe habe ich sogleich als Cyansäure erkannt, und der hinterbliebene gelbliche Syrup krystallisirte auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr. Er war, wie ich mich nachher überzeugte, reine Sulfoglykolsäure. In der That zerfällt der von mir erhaltene Körper, ähnlich wie durch Hitze, unter dem Einflusse auch der gelindesten Reagentien quantitativ in Cyansäure und Sulfoglykolsäure. Die Reaction zwischen Chloressigsäure und Sulfocyansäure in wässriger Lösung erfolgt zweifellos nach der Gleichung:



und die molekulare Struktur der Carbaminsulfoessigsäure wird demnach durch die Formel:  $\text{NH}_2\text{COSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  ausgedrückt.

Es gelang mir nicht, Metallverbindungen der Carbaminsulfoessigsäure darzustellen, da die wässrige Lösung der Säure, z. B. mit Silberlösung versetzt, schon in der Kälte in Cyansäure und Sulfoglykolsäure zerfällt. Der entstandene, in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlösliche Niederschlag erwies sich als stickstofffrei und war sulfoglykolsaures Silber.

Wässrige Lösungen der Säure mit kalter Bleiessigsäurelösung versetzt giebt anfangs keine Trübung. Sehr bald entsteht jedoch ein weisser Niederschlag, der schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, gelb wird. Es entsteht nunmehr die Bleisulfoglykolsäure  $\text{Pb}(\text{S-CH}_2\text{-CO}_2\text{H})_2$ . Beim fortgesetzten Erwärmen entweicht Cyansäure, resp. deren Zersetzungsprodukt Kohlensäure, und der amorphe gelbe Niederschlag wird weiss und krystallinisch. Es ist dies das kürzlich von Claesson<sup>1)</sup> dargestellte bleisulfoglykolsaure Blei,  $\text{Pb}(\text{S-CH}_2\text{-CO}_2)_2\text{Pb}$ . Unter dem Mikroskope zeigte sich das Salz als vollkommen gleichmässig, aus flachen, meistens concentrisch gruppirten Prismen bestehend.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 123.

Ueber  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet ergab das stickstofffreie Salz folgende Zahlen:

0,4158 Grm. gaben 0,124 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0279 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 8,13 % C und 0,74 % H.

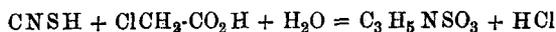
0,5356 Grm. mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt gaben 0,5412 Grm.  $\text{SO}_4\text{Pb}$  oder 69,08 % Pb und 10,65 % S. Das schwefelsaure Blei wurde nach Verjagung der Salpetersäure mit Alkohol angerührt und auf's Filter gebracht. Das Filtrat erwies sich sowohl vollkommen Pb-, als auch  $\text{SO}_4\text{H}_2$ -frei.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel  $\text{Pb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2\text{Pb}$  berechneten genau überein.

Versuch.		Theorie.	
C	8,13 %	C	8,09 %
H	0,74 „	H	0,69 „
Pb	69,03 „	Pb	69,66 „
S	10,65 „	S	10,78 „
		O	10,78 „

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung zeigen zunächst, dass die Reaction zwischen Chloressigsäure und Sulfoeyansäure ganz anders verläuft, je nachdem die letztere als freie Säure oder in Form eines Salzes angewendet wird. Merkwürdigerweise ergibt die nachfolgende Untersuchung des Herrn Dr. Jäger, dass die sulfoeyansauren Salze der aromatischen Monamine mit Chloressigsäure erwärmt im Wesentlichen ähnlich wie die freie Sulfoeyansäure sich verhalten.

Man hat nämlich:



und



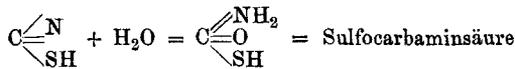
Im zweiten Falle übernimmt die aromatische Base die Rolle des Wassers im ersten, und da der Carbaminsulfoessigsäure die Structur  $\text{NH}_2\text{-CO-S-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$  zukommt, so ergibt die Analogie für das Reactionsprodukt von Chloressigsäure auf rhodanwasserstoffsäures Anilin die Structurformel:



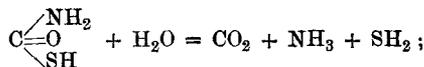
16 Nencki: Einwirk. d. Monochloressigs. auf Sulfoeyans.

d. h. der Körper ist Phenylcarbodiimid-sulfoessigsäure. Ueberdies zerfallen diese aromatischen Produkte analog der Carbaminsulfoessigsäure durch Wasseraufnahme in monosubstituirte Harnstoffe und Sulfo-glykolsäure.

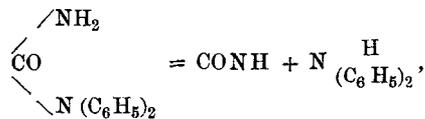
Nicht uninteressant ist der ausserordentlich leichte Zerfall der Carbaminsulfoessigsäure in Cyansäure und Sulfo-glykolsäure. Man ersieht daraus, dass wenn die Sulfo-cyansäure durch Wasseraufnahme nach der Gleichung  $CNSH + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + H_2S$  zerfällt, dies eigentlich in zwei Phasen geschieht:



und

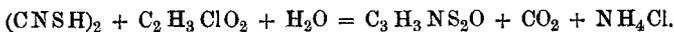


ferner da eine andere Strukturformel der Carbaminsulfoessigsäure nicht denkbar ist, ist die von mir beobachtete Spaltung ein Pendant zu der kürzlich von Michler<sup>1)</sup> gemachten Beobachtung, wonach der unsymmetrische Diphenylharnstoff bei der trocknen Destillation in Diphenylamin und Cyansäure zerfällt:



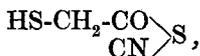
ein weiterer Beweis für die Carbimidnatur der Cyansäure.

Die Einwirkung der Chloressigsäure auf Rhodansalze ist ein etwas complicirter Process. Es treten hier zwei Moleküle Sulfoeyansäure in Reaction:



Berücksichtigt man nun, wie leicht die Chloressigsäure unter Austritt von Cl und OH in den zweiwerthigen Glykolyrest übergeht, so z. B. bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoff, so wird folgende Strukturformel der Rhodansäure sehr wahrscheinlich:

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 715.



d. h. sie ist ein Sulfoglykoläther der Rhodanwasserstoffsäure. Auch hier verläuft wohl die Reaction in 2 Phasen, indem zunächst Carbaminsulfoessigsäure entsteht, die aber gleich durch weitere Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Sulfoglykolsäure zerfällt, welche letztere mit einem zweiten Molekül der Sulfoeyansäure unter Wasseraustritt sich zu Rhodaninsäure vereinigt. Für die obige Structurformel der Rhodaninsäure spricht auch der Umstand, dass der durch Metalle in ihr vertretbare Wasserstoff jedenfalls mit S und nicht mit O verbunden ist. Es geht dies daraus hervor, dass die Rhodaninsäure mit Ammoniak kein Salz zu bilden im Stande ist, wohl aber mit Metallen, welche zu Schwefel grössere Affinität besitzen, als zu Sauerstoff. Schwieriger und wegen ihrer Mannichfaltigkeit jetzt nicht erklärbar ist der Entstehungsmodus der farbigen Derivate der Rhodaninsäure. Es bedarf dazu fortgesetzter, genauer Untersuchungen, die ich aber, gegenwärtig mit anderen Arbeiten beschäftigt, erst später wieder aufnehmen kann.

Bern, im Mai 1877.

---

## Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine;

von

J. H. Jäger.

Im Anschluss an die Arbeit des Herrn Prof. Nencki erlaube ich mir im Nachstehenden einige Untersuchungen zu beschreiben, die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze aromatischer Monamine betreffend. Das unerwartete Resultat, das Nencki bei der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodanammium erhalten