Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

111. Notiz über eine Schwefel enthaltende Acetonbasis ;

von *W. Heintz.*

Bei Gelegenheit der Darstellung des Triacetondiamins unter Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff war, wie in einer demnächst folgenden Arbeit angegeben, das Gemisch oxalsaurer Salze mit Alkohol ausgekocht worden, um das Diacetonaminsalz zu entfernen. Die alkoholische, von dem in der Kälte ausgeschiedenen sauren oxelsauren Diacetonamin getrennte Mutterlauge, welche auch überschüssige Oxalsäure enthielt, bot eine eigenthümliche Erscheinung dar, als sie durch Abdestilliren des Alkohols concentrirt wurde. Beim Erkalten schied sich nämlich nur noch sehr wenig von dem sauren oxelsauren Diacetonamin aus. Wurde aber die davon getrennte Flüssigkeit stärker abgekühlt, so gestand sie zu einer halbfesten Masse, die aus kleinen farblosen, in der alkoholischen Mutterlauge vertheilten Krystallen bestand.

Durch Absaugen und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, schliesslich aus Wasser, war dieser Körper leicht zu reinigen. Allerdings ging bei dem Umkrystallisiren aus Wasser sehr viel davon verloren. Er reagirt nämlich vollkommen neutral, seine Lösung in Wasser aber erhält eine um so saurere Reaction, je länger das Wasser darauf einwirkt und je höher die Temperatur. Im reinsten Zustand, so lange diese Substanz noch nicht sauer reagirt, enthält sie keine Oxalsäure. Die neutral reagirende Lösung giebt mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag.

Wird ihre Lösung aber mit einer Säure oder einem Alkali gekocht, so entsteht in der essigsauren Lösung mittelst

dieses Reagens eine bedeutende Fällung. Schwefel fand sich in der Verbindung in reichlicher Menge.

Hiernach mußte man vermuthen, daß ein ätheroxalsaures Salz und zwar einer schwefelhaltigen Basis vorlag.

Die Analysen dieser Verbindung, welche bei 100° C. nicht wesentlich an Gewicht verlor, ergaben folgende Resultate :

I.	0,2417 g	gaben	0,3343	Kohlensäure	und	0,1899	Wasser.
II.	0,2242 g	"	0,3080	"			
III.	0,2698 g	"	0,3713	"	"	0,1570	"

Die Bestimmung der daraus durch Kochen mit Säuren oder Basen entstehenden Oxalsäuremenge lieferte folgende Zahlen :

I.	0,2427 g	gaben	0,0605	Calciumoxyd.
II.	0,2446 g	"	0,0610	"
III.	0,2221 g	"	0,0563	"

Aus diesen Zahlen konnte unter der Voraussetzung, daß wirklich ein ätheroxalsaures Salz vorlag, vorläufig die Formel $C_7H_{14}N_2SO_4$ erschlossen werden, wie folgende Uebersicht ergibt :

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	37,84	37,72	37,47	37,60	37,60
Wasserstoff	6,31	6,38	—	6,48	6,43.

Aus einer Verbindung von obiger Zusammensetzung mußten unter der Voraussetzung, daß darin auf ein Molecul der drei Atome Kohlenstoff enthaltenden Base ein Molecul Aetheroxalsäure, also auch Oxalsäure enthalten sei, entstehen 40,54 pC. Oxalsäurehydrat. Gefunden sind im Mittel 40,29 pC.

Damit wollte aber eine nach der Carius'schen Methode angestellte Schwefelbestimmung durchaus nicht harmoniren.

Ich fand nämlich bei einem Versuch 8,77, bei einem zweiten 9,76 pC. Schwefel, während obige Formel 14,41 pC. erfordert.

Die Vermuthung, daß durch die angewendete Methode, obgleich bedeutender Ueberschufs an Salpetersäure und mehr-

stündige Einwirkung einer Temperatur von 200° C. in Anwendung gekommen waren, die vollständige Oxydation des Schwefelgehalts der analysirten Substanz nicht erzielt worden sei, bestätigte sich, als ich die von mir (Pogg. Ann. **85**, 424) beschriebene Methode der Schwefelbestimmung in Anwendung brachte. Ich erhielt folgende Resultate :

- I. 0,235 g gaben 0,2641 schwefelsauren Baryt.
 II. 0,2272 g „ 0,2692 „ „
 III. 0,2100 g „ 0,2453 „ „

Daraus ergibt sich ein Schwefelgehalt von 15,48, 16,32, 16,09 pC., im Mittel 15,96 pC., also eine erheblich gröfsere Menge, als obiger Formel entspricht.

Eben so fand ich regelmäfsig einen zu grofsen Stickstoffgehalt.

- I. 0,2084 g gaben 25,3 ccm Stickstoff bei 5,6° C. und 761,7 mm.
 II. 0,2801 g gaben 80,24 ccm Stickstoff bei 11,4° C. und 748,9 mm.
 III. 0,2286 g gaben 28,9 ccm Stickstoff bei 0,7° C. und 757,1 mm.
 Hieraus ergibt sich 14,79, 15,34, 15,27 pC., im Mittel 15,13 pC.

Stickstoff. Die Rechnung nach obiger Formel würde erfordern 12,60 pC.

Das Mittel sämmtlicher Bestimmungen ist :

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2SO_3$	Gefunden
Kohlenstoff	37,50	37,60
Wasserstoff	6,25	6,43
Stickstoff	14,58	15,13
Schwefel	16,67	15,96
Sauerstoff	25,00	24,88
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Hlernach scheint die Zusammensetzung der analysirten Verbindung durch die Formel $C_6H_{12}N_2SO_3$ ausgedrückt werden zu müssen. Damit läfst sich aber freilich das Resultat der Oxalsäurebestimmungen nicht in Einklang bringen.

Ich habe nun weiter versucht, die in der Verbindung enthaltene Basis abzuschneiden. Allein die freie Basis schien sehr leicht zersetzt zu werden. Ich stellte daher die Platinverbindung dar, fand aber bald, dafs auch diese sich nicht

umkrystallisiren löst. Das krystallinisch gefällte Platinsalz lieferte nach erneuter Lösung beim Verdunsten nur amorphe Massen.

Deshalb verfuhr ich in folgender Weise. Alle die Mutterlauge, welche beim Umkrystallisiren des schon fast reinen Oxalsäurederivats gewonnen worden waren und die dabei eine schwach saure Reaction angenommen hatten, wurden vereinigt, und nachdem von der unzersetzten Verbindung möglichst viel herauskrystallisirt war, die Mutterlauge mit Kalkhydrat genau gesättigt und mit so viel Chlorcalcium versetzt, daß eben alle Oxalsäure abgeschieden war. Darauf wurde die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol extrahirt, wobei noch etwas jener Aetheroxalsäureverbindung ungelöst blieb.

Die wässrige Lösung der beim Verdunsten des Aetheralkohols zurückgebliebenen Substanz wurde nun partiell mit Platinchlorid gefällt. Die dritte Fällung, welche ganz gleichartig erschien und aus kleinen gelben mikroskopischen Krystallen bestand, diente zu den folgenden Analysen :

- I. 0,2651 g gaben 0,1102 Kohlensäure, 0,0725 Wasser und 0,0853 Platin.
- II. 0,2555 g gaben 0,1069 Kohlensäure, 0,0680 Wasser und 0,0824 Platin.
- III. 0,2949 g lieferten 21,9 cem Stickstoff bei 3,2° C. und 762,8 mm Barometerstand.
- IV. 0,2199 g gaben 0,2194 schwefelsauren Baryt.
- V. 0,2329 g „ 0,0743 Platin.
- VI. 0,2515 g „ 0,0819 „
- VII. 0,2175 g „ 0,0705 „
- VIII. 0,2088 g von der zweiten Platinfällung hinterließen gegläht 0,0660 Platin.

Hieraus ergibt sich die Formel $(C_6H_5N_2S, HCl)_2PtCl_4$ und für die freie Basis die Formel $C_6H_5N_2S$:

	Berechnet für $C_6H_5N_2S, PtCl_4$	Gefunden im Mittel
Kohlenstoff	11,61	11,38
Wasserstoff	2,90	3,00
Stickstoff	9,03	9,15
Schwefel	10,31	9,98
Platin	31,82	32,16
Chlor	34,33	34,33
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Gefunden								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII. Mittel
C	11,34	11,41	—	—	—	—	—	11,38
H	3,04	2,96	—	—	—	—	—	3,00
N	—	—	9,15	—	—	—	—	9,15
S	—	—	—	9,98	—	—	—	9,98
Pt	82,18	82,25	—	—	81,90	82,52	82,41	81,69 82,16
Cl	—	—	—	—	—	—	—	84,53
								100,00.

Leider war durch die im vorstehenden beschriebenen Versuche das vorhandene Material fast vollständig verbraucht. Es mußte also, um die beiden beschriebenen Körper untersuchen zu können und namentlich auch das Verhältniß der Basis $C_3H_9N_2S$ zu der Substanz, aus der sie entstanden war, klar zu stellen, eine bedeutend gröfsere Menge der letzteren dargestellt werden. Die Verhältnisse und die Lage des chemischen Instituts hiesiger Universität gestatten mir nicht, diese Arbeit in demselben auszuführen, wegen der grofsen Belästigung der In- und Umwohner desselben durch den dann unvermeidlichen äufserst unangenehmen Geruch. Auch die chemischen Fabriken, mit denen das chemische Institut in Verbindung steht, haben es abgelehnt, das Rohmaterial in grofsem Mafsstabe darzustellen.

Deshalb sehe ich mich genöthigt, die Fortsetzung dieser Arbeit aufzugeben.

Das ist der Grund, weshalb ich eine so unvollständige Untersuchung publicire. Sie soll nur andere Forscher, welche sich in günstigerer Lage befinden, anregen, den gewifs nicht uninteressanten Gegenstand weiter zu bearbeiten.

Halle, den 30. März 1880.

Geschlossen am 10. Juni 1880.