

einigten Nadeln heraus, die in Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich sind. Sie schmelzen unter Schwärzung bei ungefähr  $245^{\circ}\text{C}$ . (Gef. Stickstoff — 4.78 pCt., ber. — 5.07.)

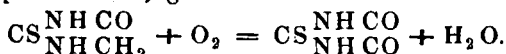
Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1879.

### 235. Rich. Maly: Ueber Nitrososulphydantoin.

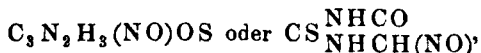
[Der k. Akad. d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 13. März 1879.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Wenn die Parabansäure, wie vermuthet wird, Oxalylharnstoff ist, so könnte das Sulphydantoin bei der Oxydation, indem das Glycolyl  $\text{CO} \cdots \text{CH}_2$  zu Oxalyl  $\text{CO} \cdots \text{CO}$  oxydirt würde, die Sulfparabansäure (besser Thioparabansäure) geben:



Davon ausgehend, wurde das Sulphydantoin der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen, so der Einwirkung der Chromsäure, des Chamäleon und der Salpetersäure. In wie fern sich obige Reaction dabei verwirklicht, soll in einer anderen Mittheilung angegeben werden. Hier werde ich nur die Einwirkung der Salpetersäure besprechen, welche das oben gedachte Oxydationsprodukt nicht giebt, sondern zur Bildung von Nitrososulphydantoin,



führt.

Die Darstellung des Nitrososulphydantoins gelingt auf sehr einfache Weise; man kann sie sowohl durch Einwirkung von Salpetersäure, als auch von salpetriger Säure bewerkstelligen; im letzteren Falle ist die Ausbeute begreiflicher Weise grösser.

Wendet man Salpetersäure an, so wird das Sulphydantoin in Säure von etwa 1.2 spec. Gew. (der man ohne Schädigung auch noch etwas Wasser zusetzen kann) eingetragen und das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Bald tritt eine lebhafte Reaction unter Aufschäumen der Flüssigkeit ein, die sich auch noch fortsetzt, wenn man vom Wasserbade entfernt hat. Indem man die Einwirkung je nach Bedürfniss abwechselnd unter Abkühlung oder weiterem Erwärmen sich vollziehen lässt, setzt sich in reichlicher Menge ein weissgelbes, schweres Krystallpulver zu Boden, das die erwähnte Verbindung darstellt und sich bei völligem Abkühlen noch etwas vermehrt.

Statt Salpetersäure als solche anzuwenden, ist es zweckmässiger, das Sulphydantoin mit Wasser zu übergiessen und die braunen Dämpfe einzuleiten, die weisser Arsenik, mit Salpetersäure erwärmt, abgiebt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit meist vorübergehend blassrosenroth,

erwärmt sich stark und setzt ebenfalls einen reichlichen Niederschlag des gelblichen Krystallmehls ab. Durch äussere Zufuhr von Wärme kann man auch hier die Reaction beschleunigen und rascher zu Ende führen.

Nach dem Erkalten wird mittelst der Pumpe über etwas Glaswolle die saure Lösung abgesaugt und das Präparat getrocknet. Da keine andere schwerer lösliche Verbindung dabei sich bildet oder ins Spiel kommt, so ist der Körper schon nach einmaligem Waschen mit Wasser so gut wie rein, kann aber auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Durch nochmaliges Einleiten der salpetrigen Säure in die abgesaugte Flüssigkeit kann meist noch eine Partie Substanz gewonnen werden.

Die Ausbeute an Nitrososulphhydantoin ist beträchtlich, wie beispielsweise folgende Zahlen zeigen. No. 1 rührt von einer Darstellung mittelst Salpetersäure her, No. 2—5 von Darstellungen mittelst salpetriger Säure.

- |         |                |                                     |                                         |
|---------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1) 10 g | Sulphhydantoin | gaben 6.75 g Nitrososulphhydantoin  | = 54.5 pCt. der theoretischen Ausbeute. |
| 2) 15 - | -              | gaben 13.20 g Nitrososulphhydantoin | = 70.4 pCt. der theoretischen Ausbeute. |
| 3) 15 - | -              | gaben 11.50 g Nitrososulphhydantoin | = 61.4 pCt. der theoretischen Ausbeute. |
| 4) 30 - | -              | gaben 24.00 g Nitrososulphhydantoin | = 64.0 pCt. der theoretischen Ausbeute. |
| 5) 20 - | -              | gaben 17.00 g Nitrososulphhydantoin | = 68.0 pCt. der theoretischen Ausbeute. |

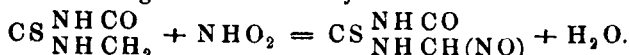
Aus viel kochendem Wasser lässt sich der Körper umkrystallisiren; das Filtrat scheidet beim Erkalten wieder ein schweres Krystallmehl ab. Da es sehr schwer löslich ist, so verwendet man die abfiltrirten Mutterlaugen zum Auflösen neuer Portionen von Rohprodukt.

Das Nitrososulphhydantoin ist ein blass gelblichweisses, sammtartiges, schweres Pulver, das aus ganz gleichförmig gebildeten, mikroskopischen Kryställchen besteht. Die einzelnen Kryställchen haben pyramidalen Typus und sind entweder rhombisch oder hexagonal. In Alkohol ist es nicht löslich, auch nicht in Aether, Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff. Im Röhrchen erhitzt, stösst es dicke Dämpfe aus, ohne zu schmelzen, und giebt ein gelbes oder braunes, sauer reagirendes Sublimat und einen braunen Rückstand. Auf etwas schmelzenden Salpeter geworfen, bewirkt es eine kleine Explosion. Durch Stoss oder Schlag verpufft es nicht. Eine kleine Messerspitze davon auf ein glühendes Platinblech gebracht, brennt rasch mit geräuschloser Flamme und ohne Rückstand zu hinterlassen ab. Die Schmelze mit Soda und Salpeter enthält Sulfat.

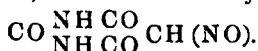
## Analysen:

	Gefunden						Mittel	Berechnet für $C_8H_8N_2SO_2$ = Nitrososulphydantoïn
C	24.85	24.66	24.51	—	—	—	24.67	24.83
H	1.90	2.49	2.20	—	—	—	2.19	2.07
N	—	—	—	29.52	—	—	29.52	28.97
S	—	—	—	—	21.82	22.24	22.03	22.07
O	—	—	—	—	—	—	—	22.07.

Die Entstehung des Nitrososulphydantoïns ist daher:



Die auffallendste Eigenschaft des Nitrososulphydantoïns ist sein Verhalten zu Basen, mit denen es lebhaft, gelb, orange und roth gefärbte Verbindungen gibt, die aber keine eigentlichen Salze resp. Substitutionsprodukte sind. Die Bildung von so schön gefärbten Körpern aus einer so gut wie farblosen Substanz mit farblosen Basen erinnert einerseits an die Murexidverbindungen, namentlich aber an die Violursäure Baeyer's, den Nitrosomalonylharnstoff:



Verbindungen mit Alkalien. Löst man Nitrososulphydantoïn in überschüssigen, verdünnten Laugen, so erhält man auch bei starker Verdünnung noch eine intensiv tingirte, gelbe Flüssigkeit, etwa von der Farbe neutraler Alkalichromate. Trägt man in diese Flüssigkeit mehr vom Nitrosokörper ein, oder wendet man von vornherein wenig Lauge an, so wird die Lösung dunkler und braunroth, diese durch mehr Alkali aber wieder gelb. Auch auf Zusatz irgend einer Säure wird die gelbe Lösung roth. Die Substanz wirkt durch diese Farbenänderung wie ein Indicator; denn wenn man eine kleine Menge davon, etwa ein paar Centigramm, in etwa 10 ccm Normallauge auflöst, so sind beim Rücktitriren wieder eben 10 ccm Normalsäure nöthig, um die gelbe, alkalische Lösung roth zu färben; ein Tropfen Lauge macht dann wieder gelb, Säure roth u. s. w. Bei grösseren Mengen Substanz tritt die Rothfärbung früher ein, bevor die zur Neutralisation nöthige Menge Säure hinzugefügt worden ist. Setzt man über den Punkt der Rothfärbung hinaus noch Mineralsäure zu, so tritt Verblässung ein. Die zwei Farben, das Gelb und das Roth, entsprechen offenbar zwei verschiedenen Reihen von Metallverbindungen; die ersteren sind die basisreicheren, die rothen die metallärmeren. Ammoniak verhält sich wie die fixen Alkalien.

In analysirbarem Zustande wurden die Alkaliverbindungen nicht erhalten. Wenn man die Lösung in der genügenden Menge verdünnter Natronlauge unter der Luftpumpe einengt, so bleibt eine citronengelbe, unzersetzte, aber nur undeutlich krystallinische Masse zurück. Doch

konnte durch Auflösen von gewogenen Mengen von Nitrososulphydantoïn in verdünnter titrirter Natronlauge festgestellt werden, dass zur Bildung der gelben Verbindung auf 1 Mol. der Substanz 2 Aeq. Natron, und zur Bildung der rothen Verbindung 1 Aeq. Natron nöthig ist.

Bariumverbindungen. Auch mit Baryt bilden sich zwei Verbindungen, eine schön krystallisirte, gelbe, bariumreichere und eine rothe, leicht lösliche, bariumärmere, von denen die erstere genauer untersucht wurde.

Die gelbe Bariumverbindung,  $C_3H_2(NO)N_2SO \cdot BaH_2O_2$ , erhält man leicht und reichlich in folgender Art. Nitrososulphydantoïn wird in kohlensäurefreiem Ammoniak aufgelöst; bei grösseren Mengen wird die Auflösung erleichtert und beschleunigt, wenn man mit dem Ammoniak in einer Reibschale zusammenreibt und dann Wasser bis zur klaren Lösung hinzufügt. Zur so erhaltenen Lösung setzt man eine concentrirte, warme Chlorbariumlösung im Ueberschuss, verstopft den Kolben und stellt, ohne zu schütteln, in die Kälte. Nach einigen Stunden sind die Wände bekleidet, und der Boden hoch von der Bariumverbindung bedeckt, die aus gelben, glänzenden Blättern oder Aggregaten davon besteht, mit einem Stich ins Bronzefarbige oder Orange. Durch blosses Waschen mit kaltem Wasser wird sie völlig rein erhalten.

In kaltem Wasser ist diese Bariumverbindung sehr wenig löslich, in heissem mit bräunlicher Farbe. Aus heissem Wasser kann sie nur mit Verlust umkrystallisirt werden, da ein Theil in die rothe Bariumverbindung übergeht. Lufttrocken bildet sie ein aus glänzenden Blättchen bestehendes, oranges Krystallpulver. Die einzelnen Blättchen zeigen sich im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop zweiaxig, wahrscheinlich sind sie monoklin oder triklin. Ihr Habitus ist tafelförmig; es kommen 2 Formen vor, entweder rhombische oder sechseckige Tafeln. Der spitze Winkel der ersteren ist (von Hrn. Dölter gemessen)  $75^\circ$ . Die rhombischen Blättchen sind meist sehr gut ausgebildet und isolirt, die sechseckigen sind oft über einander liegend und bilden Aggregate von kammartiger Form und auch andere von symmetrischer Anordnung.

Wie die folgenden Analysen zeigen werden, ist die Verbindung nicht durch Substitution von Wasserstoff durch Barium entstanden, sondern ist eine Aneinanderlagerung von Nitrososulphydantoïn mit 2 Aeq. Bariumhydroxyd. Darin besteht ein Unterschied zu der sonst ähnlich constituirten Violursäure, welche Metallderivate nach Art der Säuren giebt. Ausser Bariumhydroxyd enthält die lufttrockene Verbindung auch 1 Mol. Wasser, welches aber schon bei längerem Verweilen im Exsiccator und nach 24stündigem Verweilen im Vacuum abgegeben wird. Bei  $100^\circ$  wird es ebenfalls leicht abgegeben. Die im Vacuum getrocknete Substanz verliert bei  $100^\circ$  nichts mehr. In feuchter Luft nimmt die vacuumtrockene Substanz wieder Wasser auf. Durch das Trocknen wird die Farbe der Verbindung etwas dunkler.

## Analysen:

	1	2	3	4	5	6	Mittel
Wasser	—	5.37	5.40	—	5.06	(4.90)	5.28 pCt.
Barium	43.27	43.26	43.86	43.51	43.58	43.45	43.49 - .

Daraus folgt, dass die Verbindung weder ein Substitutionsprodukt, noch das Bariumsalz einer Nitrososulphydantoinsäure, sondern dass sie ein Additionsprodukt mit Bariumhydrat ist und auch noch 1 Mol. ziemlich locker gefundenen Wassers enthält.

	Berechnet für $C_2H_3(NO)N_2SO \cdot BaH_2O_2 + H_2O$	Gefunden
Ba	43.35 pCt.	43.49 pCt.
H <sub>2</sub> O	5.39 -	5.28 - .

Die rothe Bariumverbindung lässt sich auf mehrfache Art darstellen. Zerrührt man die gelbe, eben beschriebene Verbindung mit Wasser, und setzt allmählig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so bildet sich nach einiger Zeit ein schön rother Brei dieser bariumärmeren Verbindung, gemischt mit Bariumsulfat.

Zerreibt man die gelbe Verbindung mit Nitrososulphydantoin und Wasser, und erwärmt, so entsteht ebenfalls eine dunkelkirchrothe Lösung; desgleichen, wenn man Nitrososulphydantoin mit frisch gefälltem, aufgeschlämmten Bariumcarbonat kocht, oder wenn man die gelbe Bariumverbindung mit Essigsäure behandelt, u. s. w., also immer dann, wenn man der gelben Bariumverbindung Barium entzieht, oder dem Nitrosokörper nur wenig Baryt zuführt. Jedenfalls ist die rothe Verbindung ein Körper, der sich zur gelben Bariumverbindung so verhält, wie ein saures Salz zu einem neutralen.

Auf so mannigfache Weise die rothe Verbindung auch entsteht, so konnte doch aus deren Lösungen kein krystallisirter Körper gewonnen werden. Selbst beim Verdunsten über Schwefelsäure blieben nur braune, unansehnliche Krusten zurück, mit einzelnen mikroskopischen Kryställchen dazwischen, kurz eine Masse, die keinen Anlass zur Analyse bot. Immerhin ist aber der Körper durch seine Farbe und leichte Entstehung charakteristisch genug. Selbst Kohlensäure zerlegt schon die gelbe Bariumverbindung und macht die rothe daraus, und wenn man die gelbe Verbindung nur aus Wasser umkrystallisiren will, so färben sich die Mutterlaugen immer braunroth unter dem Einflusse der Luftkohlensäure; daher der früher erwähnte Verlust.

Aus der rothen Lösung der Bariumverbindung kann man (die gelbe Bariumverbindung ist zu schwer löslich in kaltem Wasser) durch die Salze der schweren Metalle die betreffenden Metallverbindungen als flockige, bunte Niederschläge erhalten; so fällt Bleiacetat gelbroth, Zinkchlorid orange, Sublimat ebenso, Kupfersalz braun, Silbernitrat dunkelroth.

Die Silberverbindung bildet einen grossflockigen, dunkelbraunrothen, leicht filtrirbaren Niederschlag. Zu seiner Darstellung wurde Nitrososulphydantoin in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction (dabei Rothfärbung), und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag ist in Wasser ganz unlöslich, das Filtrat farblos und die Waschwässer sind silberfrei; lufttrocken bildet er dunkle, dem trocknen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ähnliche, metallisch glänzende Stücke, ist unveränderlich bei  $80^\circ \text{C.}$  und verliert bei dieser Temperatur nur eine Spur Feuchtigkeit.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_3\text{H}_2(\text{NO})\text{AgN}_2\text{SO} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$	I.	II.
Ag	66.9 pCt.	66.86	66.86 pCt.

Demnach ist auch die Silberverbindung analog der Bariumverbindung zusammengesetzt, d. h. sie enthält 2 Aequivalente des Metalloxyds einfach angelagert, aber nicht als Hydrat sondern der geringeren Beständigkeit des Silberhydroxyds entsprechend als Oxyd. Ausserdem ist aber noch ein Atom Wasserstoff der Verbindung durch Silber ersetzt; der Körper also Argentnitrososulphydantoin-silberoxyd<sup>1)</sup>.

Wird die Silberlösung nicht im Ueberschusse zugesetzt, so wird alles Silber so vollständig ausgefällt, dass im Filtrate Salzsäure auch nicht die geringste Trübung mehr giebt, der Niederschlag sieht aber gerade so aus wie der vorher beschriebene, nur enthält er weniger Silber, wahrscheinlich nur das angelagerte  $\text{Ag}_2\text{O}$  und kein substituirtes Silber. Gefunden sind Zahlen von 55—63 pCt. Silber.

Interessant ist auch die Eisenoxydulverbindung. Setzt man zur Lösung von Nitrososulphydantoin in wenig Ammoniak etwas einer Eisenvitriollösung, so erhält man eine dunkelschwarzbraune, klar filtrirbare Flüssigkeit, die jedenfalls eine Metallverbindung von ähnlicher Constitution ist, wie die mit Baryt und Silberoxyd es sind, die aber Eisenoxydul enthält. In dieser additionellen Verbindung erhält sich also noch jene Eigenthümlichkeit der Nitrosogruppe, welche sie als freies Stickoxyd zu den Eisenoxydulsalzen bekanntlich zeigt. Säuert man die schwarzbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, so verblasst die Farbe, und die Verbindung ist zersetzt. Versetzt man andererseits mit Lauge, so verhält sich die dunkle Flüssigkeit ebenfalls wie eine Ferrosiumverbindung, indem grünes Oxyduloxyd fällt und im Filtrat sich die gelbe Alkalinitrosoverbindung findet.

<sup>1)</sup> Zum Zwecke anderer Versuche hat Hr. R. Andreasch die Silberverbindung des Sulphydantoin's dargestellt und analysirt. Ich theile daraus mit, dass Sulphydantoin in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt, ein Diargentsulphydantoin giebt,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{OS}$ . Gef. 65.28 pCt. Ag, ber. 65.45 pCt. Ag. Von den zwei durch Silber ersetzbaren Wasserstoffatomen bleibt im Nitrosokörper noch eines.

Die Versuche, eine Nitrososulphydantoinsäure darzustellen, also einen Körper, der sich zum Nitrososulphydantoin so verhält, wie meine Sulphydantoinsäure <sup>1)</sup> zum Sulphydantoin, haben keine Resultate ergeben; die Säure scheint nicht zu existiren. Als 20 g der gelben Bariumverbindung mit der eben nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurden, blieben beim schwefelsauren Baryt braune Körner zurück, während die überstehende, gelbe, schwache Gasentwicklung zeigende Flüssigkeit beim Eindampfen eine braune, nicht einheitliche Masse zurück liess. Da mittlerweile erkannt worden war, dass die Metallverbindungen des Körpers keineswegs den hydantoinsäuren correspondiren, so wurden die Anläufe danach nicht weiter fortgesetzt, da die Wahrscheinlichkeit fehlte, die Säure darzustellen.

Auch Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure gaben kein gut fassbares Resultat; hingegen verläuft die Spaltung mit heissen Basen glatt, und es ist Aussicht vorhanden, durch ein leicht errathbares Mittelglied zu einer Nitrosoessigsäure zu gelangen. Bei dieser Untersuchung hat sich Herr Andreasch vielfach mitbetheiligt.

Graz, im Mai 1879.

### 236. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des ameisensauren Ammoniums in höherer Temperatur.

[Der kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. März 1879.]

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Gelegentlich von Arbeiten in der Harnsäuregruppe sollte die Addition von Blausäure im status nascens versucht werden.

Da nun allgemein angegeben wird, dass sich ameisensaures Ammon in der Hitze in Wasser und Blausäure spaltet, so schien das Erhitzen des betreffenden Körpers mit ameisensaurem Ammon ein passender Weg zu sein, eine Anlagerung von Cyanwasserstoff hervorzubringen.

Das zu diesem Zwecke erforderliche Ammoniumformiat wurde in der gewöhnlichen Weise aus Oxalsäure und Glycerin und Neutralisation des Destillates mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt und war vollkommen rein, wie die nachstehenden Zahlen beweisen:

	Berechnet	Gefunden
NH <sub>4</sub>	28.57 pCt.	28.52 pCt.

Das so erhaltene Salz war schneeweiss und bildete federartige, dem Salmiak sehr ähnliche Krystalle.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. k. Akad. Band 74, II. Abth. April 1877.