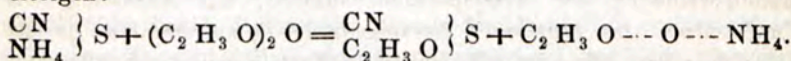


247. M. Nencki und W. Leppert: Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium.

(Eingegangen am 13. Juli.)

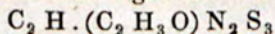
Die leichte Acetylierung des Sulfoharnstoffs mittelst der wasserfreien Essigsäure und die Aussicht durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak von dem Acetylsulfoharnstoff zu einem Acetylsenfölsulfocyanat $\left. \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \right\} \text{N}$ zu gelangen, machte es uns wünschenswerth, den dem Acetylsenfölsulfocyanat isomeren Cyansäureäther $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \right\} \text{S}$ darzustellen. Ein einfacher Weg hierzu schien uns in der Einwirkung der wasserfreien Essigsäure auf Rhodanammonium zu liegen. Die Umsetzung der beiden Substanzen könnte möglicherweise nach folgender Gleichung erfolgen:



Der angestellte Versuch hat uns indessen alsbald belehrt, dass die Reaction hier anders verläuft. Statt des erwarteten Aethers erhielten wir den sauren Acetyläther der zweibasischen Persulfocyanssäure $\text{C}_2\text{H} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{S}_3$.

Werden 3 Gewichtstheile völlig trockenen Rhodanammoniums mit 2 Gewichtstheilen wasserfreier Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich das Erstere unter Gasentwicklung mit intensiv gelber Farbe zum grössten Theil in der Essigsäure auf. Die dabei gasförmig auftretenden Produkte bestehen zum grössten Theile aus CNH und COS , in viel geringerer Menge aus SH_2 und CO_2 . Lässt man, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie zu einer gelben krystallinischen Masse, die mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, reichliche Fällung eines körnigen Niederschlages giebt. Man sammelt die abgeschiedene Substanz auf dem Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und krystallisirt aus siedendem 90 pCt. Alkohol um. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Acetylpersulfocyanssäureäther in prächtigen gelben Nadeln aus. In der Mutterlauge ist nur wenig von der Substanz gelöst und kann durch Wasserzusatz daraus gefällt werden.

Die Analyse der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten und über SO_4H_2 getrockneten Substanz ergab mit der Formel



übereinstimmende Zahlen

	Versuch.	Theorie.
C	24.70 Proc.	C 25.00 Proc.
H	2.39	H 2.08
N	14.42	N 14.58
S	49.93	S 50.00.

Die Acetylverbindung zeigt in ihrem Verhalten mit der Persulfocycansäure die grösste Aehnlichkeit. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, nur wenig in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether löst sie sich mehr als wie in kochendem Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer und geben mit den meisten Metallsalzen unlösliche und amorphe Niederschläge. Vom verdünnten Ammoniak wird sie mit Leichtigkeit gelöst und kann durch Zusatz einer stärkeren Säure daraus unverändert abgeschieden werden. Von Alkalien wird sie dagegen rasch zersetzt. Beim Ansäuern und Erwärmen der alkalischen Lösung entweicht Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Nach den sorgfältigen Analysen Völkel's¹⁾ ist die Persulfocycansäure zweibasisch. Es ist uns nicht gelungen trotz vielfacher Bemühungen eine Metallverbindung der Acetylpersulfocycansäure, mit Ausnahme des Kupfersalzes von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da die Salze derselben schon beim Trocknen im Vacuum wie es scheint, unter Bildung von Metallsulfiden sich leicht zersetzen. Die Kupferverbindung, erhalten durch Auflösen der Substanz in sehr verdünntem Ammoniak und Zusatz von Kupfervitriol, bildet zunächst einen olivengrünen, amorphen Niederschlag, der sich aber rasch in einen rothen verwandelt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte folgende Zusammensetzung:

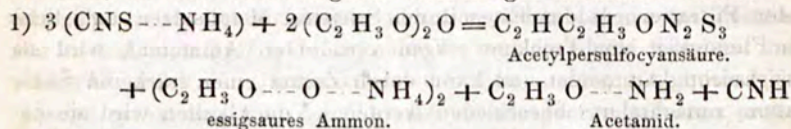
0.4241 der Substanz gaben 0.1003 CuO und 0.3227 der Substanz gaben 35.5 CC. N, bei 24⁰ und 724^{mm} Barometerstand oder in Proc. gef. 18.89 Cu und 11.71 N. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf ein basisches Salz von der Formel:

$[(C_2H_3O_2N_2S_2)_2Cu]_2 + CuO$, welche 19.27 Cu und 11.36 Proc. N verlangt.

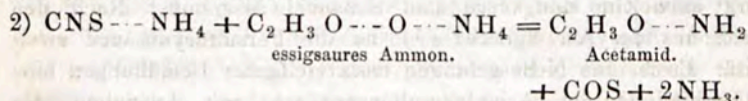
Unter den angegebenen Verhältnissen operirend erhielten wir aus 45 Grm. Rhodanammonium und 30 Grm. Anhydrid 7 Grm. des Rohproduktes. Es ist zweckmässig, wenn die Ausbeute ergiebig sein soll, die Temperatur des Gemenges nicht über 80⁰ C. steigen zu lassen. Erwärmt man nämlich Rhodanammonium mit dem gleichen Molekulargewichte wasserfreier Essigsäure bis zum Siedepunkte der Letzteren, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel und aus einer herausgenommenen Probe wird durch Wasserzusatze keine Acetylpersulfocycansäure mehr abgeschieden. Setzt man das Erhitzen weiter fort, so destillirt etwas unverändertes Anhydrid und Schwefelkohlenstoff über, das zweite offenbar ein Zersetzungsprodukt des Acetyläthers, dann steigt rasch die Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak bis auf 218—220⁰, und das krystallinisch erstarrende Destillat besteht fast aus reinem Acetamid.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 43, S. 78.

Die hier auftretenden Produkte sind daher zum Theil dieselben, die Hr. E. A. Letts¹⁾ bei der Destillation von Essigsäurehydrat mit Rhodankalium erhielt. Ohne Zweifel besteht die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium in 2 aufeinander folgenden Perioden, die man durch folgende Gleichungen ausdrücken kann:



und in der zweiten Phase:



Das Auftreten von CO_2 und SH_2 würde man mit Hrn. Letts als Folge der Einwirkung des COS auf Acetamid nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdots \text{NH}_2 + \text{COS} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{SH}_2$ erklären

Acetamid.

Acetonitril.

können. Wir müssen jedoch bemerken, dass in den Destillationsprodukten Acetonitril von uns nicht nachgewiesen werden konnte. Für die Darstellung des Acetyläthers ist indessen die Anwendung des Anhydrids nicht nothwendig. Reines Essigsäurehydrat wirkt ebenfalls auf Rhodanammonium beim gelinden Erwärmen zunächst nach dem Schema:

$$(\text{CNSH})_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdots \text{OH} = \text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{S}_3 + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O},$$

und die Ausbeute an der Acetylverbindung der Ueberschwefelblausäure ist der mit dem Anhydrid erhaltenen nahezu gleich. Es bildet sich nur dabei in geringer Menge ein anderer röthlich gefärbter, krystallinischer Körper, von dem jedoch die Acetylverbindung durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure sich leicht trennen lässt.

Der Versuch, aus geschmolzener Benzoesäure und Rhodanammonium den Benzoylpersulfocyan säureäther zu erhalten, fiel negativ aus. Die Temperatur, bei welcher die beiden Substanzen auf einander wirken, ist jedenfalls für das Bestehen des etwa gebildeten Aethers viel zu hoch; auch hier ähnlich wie beim Rhodankalium, bildet sich unter stürmischer SH_2 -Entwicklung hauptsächlich Benzonitril. Nach der Beobachtung von L. Glutz²⁾ verwandelt Jodphosphor oder nasirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure die Persulfocyan säure in Sulfoharnstoff, die daneben noch auftretenden Spaltungsprodukte sind Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Wir haben ge-

1) Diese Ber. V, S. 669.

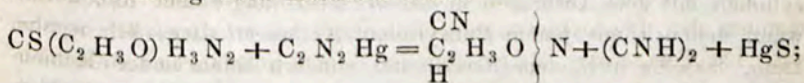
2) Diese Ber. III, S. 343.

gefunden, dass die Acetylverbindung mit reducirenden Agentien behandelt ebenfalls zu Schwefelharnstoff umgewandelt wird.

Acetylpersulfocyan säure mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich in der Letzteren mit tief blauer Farbe auf, die jedoch bald verschwindet. Aus dem farblosen Filtrat wurde das Eisen durch Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand besteht aus essigsaurem Ammonium und Schwefelharnstoff, der durch Krystallisation zunächst aus absolutem Alkohol und dann aus wenig heissem Wasser von dem essigsauren Salze getrennt werden konnte. Genau so wirkt auch Zinn und verdünnte Salzsäure. Wir haben den Sulfoharnstoff aus der Acetylpersulfocyan säure rein dargestellt und seine Identität durch eine N-Bestimmung bestätigt (gef. N 36,42 Proc. ber. 36,84 Proc.). Hierdurch ist die von uns erhaltene Verbindung als eine acetylrte Persulfocyan säure genügend charakterisirt. Auch in Bezug auf die Lagerung der Atome im Molekül der Persulfocyan säure scheint uns die Reduction unseres Aethers zu Sulfoharnstoff nicht ohne Interesse zu sein. Sind die Wasserstoffatome der Persulfocyan säure an Stickstoff gebunden, etwa nach folgendem Schema: $\left. \begin{array}{l} \text{CNS} \\ \text{NH}_2 \text{--- CS} \end{array} \right\} \text{S}$, so hätte man jedenfalls nicht den Sulfo-, sondern den Acetylsulfoharnstoff erwarten können, da dies nun nicht der Fall, so ist es uns wahrscheinlicher, dass die beiden Wasserstoffe der Persulfocyan säure an den Schwefel gebunden sind.

Zum Schluss sei es noch gestattet eine den Acetylharnstoff betreffende Beobachtung hinzuzufügen.

Acetylsulfoharnstoff (dessen Schmelzpunkt bei 165° C. liegt) wird durch Cyanquecksilber leicht entschwefelt. Die wässrige Lösung der beiden Substanzen giebt in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure sofort einen Niederschlag von Metallsulfid. Man kann nicht bezweifeln, dass in der ersten Instanz die Umsetzung hier in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



als aber die Flüssigkeit, nach der vollständigen Entschwefelung, auf dem Wasserbade concentrirt wurde, schied sich in weissen Nadeln eine Substanz aus, deren Analysen und Verhalten gegen Reagentien uns leicht überzeugten, dass sie Acetylharnstoff ist. Danach verwandelt sich das zunächst gebildete Acetylcyanamid in wässriger Lösung durch Aufnahme eines Moleküls H_2O in den Acetylharnstoff. Es wird von Interesse sein, die Entschwefelung des Acetylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak vorzunehmen. Ein Versuch, den wir demnächst ausführen wollen.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.