

646. Arthur Rosenheim: Die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf Cyanamido-dithiocarbonate.

(Eingegangen am 9, November 1909.)

Zu den Ausstellungen, die A. Hantzsch¹⁾ unter der obigen Überschrift an der Abhandlung von mir, Levy und Grünbaum²⁾ macht, möchte ich Folgendes kurz bemerken. Ebenso unzweifelhaft wie die von Hantzsch und Wolvekamp als Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Cyanamido-dithiocarbonate angenommene Thiocarbamido-dithiokohlensäure³⁾ tautomer ist mit der tatsächlich hierbei entstehenden Trithioallophanensäure, ebenso unzweifelhaft sind es die Kaliumsalze nicht. Nur von diesen Kaliumsalzen und nicht von den freien Säuren ist im theoretischen Teile unserer Abhandlung die Rede, und wir konnten nachweisen, daß die Reaktion anders verläuft, als Hantzsch und Wolvekamp annahmen, die von einer Analyse des entstehenden Produktes vorläufig absahen, »da das getrocknete Salz nach einiger Zeit nicht mehr in Wasser klar löslich« war⁴⁾. Zuzugeben ist, daß die von uns infolge eines Lapsus calami behauptete »Reduktion« des Cyanamido-dithiocarbonates unrichtig ist, und es ist daher dieses Wort an der betreffenden Stelle⁵⁾ zu ersetzen durch »Entziehung von Basis«.

Wir haben ferner die Angabe von Hantzsch und Wolvekamp über die Zersetzlichkeit des Kalium-trithioallophanates nur insofern beanstandet, als wir durch unsere Analysen nachweisen konnten, daß das feste Salz hinlänglich lange unzersetzt bleibt, um eine analytische Untersuchung zu ermöglichen, während die wäßrige Lösung sich allerdings nach einiger Zeit zersetzt.

Wir haben endlich nirgends behauptet, daß »erst durch die Entdeckung der Trithioallophanensäure die von Hantzsch und Wolvekamp für den Xanthanwasserstoff aufgestellte Formel eine festere Stütze erhalten zu haben scheint«, sondern es steht an der betreffenden Stelle: »durch die folgenden Beobachtungen scheint uns die von Hantzsch und Wolvekamp usw.«, eine Fassung, die unseren Ausführungen einen wesentlich anderen Sinn, als die von Hantzsch uns zugeschriebene verleiht. Unter diesen Beobachtungen befindet sich nämlich der Nachweis, daß das durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Xanthanwasserstoff entstehende, bisher als saures Kaliumpersulfocyanat angesprochene Salz Kaliumtrithioallophanat ist. Hierin erblicken wir — und wir haben das noch besonders durch Einfügung der Strukturformeln hervorgehoben — allerdings eine Stütze für Hantzschs Auffassung des Xanthanwasserstoffs. Ob diese Strukturfrage noch einer solchen Stütze bedarf, darüber kann man offenbar verschiedener Meinung sein.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4215 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2923 [1909].

³⁾ Ann. d. Chem. **331**, 288 [1904]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **331**, 289 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 2924, Zeile 20 v. o. [1909]

Ich habe auch nach nochmaliger Durchsicht der schönen Arbeit von Hantzsch und Wolvekamp, deren Wertschätzung meinerseits ich in der Einleitung zu unserer Abhandlung deutlich zum Ausdruck gebracht zu haben vermeinte, im Gegensatz zu Hrn. Hantzsch die Ansicht, daß die Beschaffung neuer experimenteller Beweise in dieser Frage weder schädlich, noch sogar überflüssig ist.

Berichtigungen.

- Jahrg. 42, Heft 14, S. 3843, 10 mm v. o. lies: »Bromnatronlauge« statt
»siedender Ätzlauge«.
» 42, » 14, » 3846, 14 mm v. o. lies: »im cem« statt »im Liter«.