

sich wiederum 2 fortlaufende Reihen zusammenstellen: die Reductions-Reihe, welche die Säuren 3, 2, 1 in der durch die Pfeile angedeuteten Weise aus 4 entstehen läßt, ist continuirlich: die Oxydations-Reihe, welche die isomeren 2 und 4 mit 6 verbindet, überspringt jedesmal ein Mittelglied, nämlich dasjenige welches nur 2H weniger, aber nicht 1O mehr enthält.

Den Ausgangspunkt für die sämtlichen Uebergänge bildet die Glycerinsäure, welche die größte Anzahl einzelner Atome enthält und die vielseitigste Gliederung zeigt.

Es giebt nun noch einige stickstoffhaltige Derivate der Propionsäure, namentlich das Alanin und die Cyanpropionsäure, welche beide Isomere erwarten lassen.

Die Darstellung dieser letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eiler begonnen und zwar ausgehend von der  $\beta$  Jodpropionsäure.

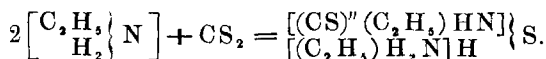
Dieselbe zeigt einen leichten Austausch des Jods beim Behandeln mit Ammoniak sowohl wie mit Cyankalium: die Producte sind aber schwer zu gewinnen. Wir hoffen bessere Ausbeute zu erhalten bei Anwendung von Jodpropionsäure-Aether.

Die Angabe von Beilstein\*), nach welcher bei Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung der Jodpropionsäure etwas Anderes, als der Aether entstehen soll, können wir nicht bestätigen.

Das durch Wasser ausgefällte Product dieser Reaction siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 200° und enthält 54,9 % J; für  $C_3H_4JO_2$ . ( $C_2H_3$ ) berechnen sich 55,6 % J. Der unbedeutende Verlust an Jod hat bei der Destillation stattgefunden, nach welcher die rosa gefärbte Flüssigkeit mit Quecksilber geschüttelt wurde.

#### 4. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, prächtige sechsseitige Tafeln. Diese Krystalle, welche bei 103° schmelzen und bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung sublimiren, sind das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure

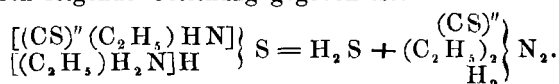


Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge versetzt, liefert es unter Aethylaminentwicklung, das Natriumsalz

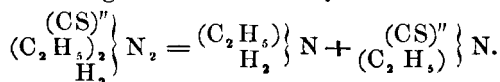
\*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXII, 369.

der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Wird mehr Salzsäure zugesetzt, so lösen sich diese Tropfen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff auf; die Flüssigkeit enthält alsdann nur noch chlorwasserstoffsäures Aethylamin.

Durch die anhaltende Einwirkung der Wärme erleidet das äthylsulfocarbaminsäure Aethylamin eine wesentliche Veränderung. Schon beim Erhitzen im Wasserbade entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas, noch leichter erfolgt die Abscheidung dieses Gases, wenn die alkoholische Lösung unter Druck bis auf  $110^{\circ}$  —  $120^{\circ}$  erhitzt wird. Verdampft man, sobald der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so bleibt ein ölarziges Liquidum zurück, welches gleichfalls zu Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen schon bei  $77^{\circ}$ , sie lösen sich ebenfalls in Alkohol und unterscheiden sich von dem äthylsulfocarbaminsäuren Aethylamin dadurch, daß sie in Wasser viel weniger löslich sind. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag. Die neue Substanz ist das Diäthylsulfocarbamid, oder der geschwefelte Diäthylharnstoff, dessen Bildung durch folgende Gleichung gegeben ist:



Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon beim gelinden Erwärmen ein Dampf von stechendem Senfölg-geruch. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei  $134^{\circ}$  einen constanten Siedepunkt. Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie das Sulfocyanäthyl, welches man durch Destillation von Schwefelcyanmetallen mit äthylschwefelsäurem Kalium erhält. Die neue Verbindung bildet sich also, der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich, durch Abspaltung von Aethylamin aus dem geschwefelten Diäthylharnstoff,



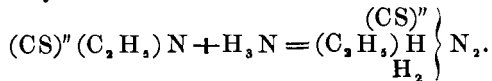
Sie unterscheidet sich aber von dem ihr gleich zusammengesetzten Sulfocyanäthyl in allen ihren Eigenschaften. Der Siedepunkt des neuen Körpers liegt um 12 Grad niedriger als der des bereits bekannten. Mit der Haut in Berührung gebracht, erzeugt derselbe einen brennenden Schmerz; sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen, Eigenschaften, welche dem Sulfocyanäthyl nicht angehören. Am auffallendsten aber zeigt sich der Unterschied im Verhalten zu den Ammoniak; während das gewöhnliche Sulfocyanäthyl von dem Ammo-

niak gar nicht oder nur schwierig verändert wird, fixirt der neue Körper das Ammoniak und seine Derivate mit der größten Leichtigkeit.

In der That liegt hier eine Verbindung vor, welche sich sowohl ihren physikalischen Eigenschaften als auch ihrem chemischen Verhalten nach dem Senföl direct an die Seite stellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit die schöne Arbeit Will's über dieses Oel von Neuem gelesen; so weit sich meine Versuche erstrecken, ist der Parallelismus zwischen den beiden Substanzen ein vollkommener und ich will daher der Kürze halber die neue, in diesem Aufsatz beschriebene Verbindung mit dem Namen Aethylsenföl bezeichnen.

Hier mögen noch einige Derivate des neuen Körpers kurz erwähnt werden.

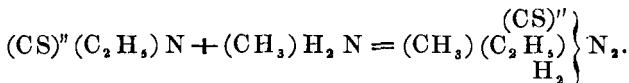
Aethylsulfocarbamid, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsenföl



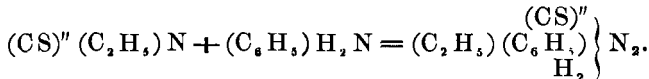
Krystalle welche bei 89° schmelzen.

Diäthylsulfocarbamid, erhalten durch Behandlung des Aethylsenföls mit Aethylamin, identisch mit dem Körper, aus welchem das Aethylsenföl ursprünglich dargestellt ward.

Methyläthylsulfocarbamid, krystallinisches, bei 54° schmelzendes Product der Einwirkung des Methylamins auf Aethylsenföl



Aethylphenylsulfocarbamid, gebildet durch Behandlung des Aethylsenföls mit Anilin



Bei 145° schmelzbare Krystalle, isomer mit einem durch Einwirkung des Aethylamins auf Phenylsenföl gebildeten Producte, welches schon bei 97° schmilzt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich gleichfalls in der Methyl- und Amylreihe, und wie zu erwarten stand, mit ähnlichen Ergebnissen ausgeführt. Ich beabsichtige, die in dieser Richtung gesammelten Beobachtungen ausführlicher zu veröffentlichen, allein die Existenz zweier Reihen von Verbindungen, welche die Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther besitzen, dürfte schon jetzt als festgestellt zu betrachten sein. In der Methyl-, Aethyl- und Amylgruppe sind die Glieder beider Reihen bereits bekannt, in

der Allyl- und Phenylgruppe sind bis jetzt nur die Senföle nachgewiesen, allein man kann nicht bezweifeln, daß fernere Versuche auch die Körper kennen lehren werden, welche in den letztgenannten Gruppen den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern entsprechen.

Wollte man sich schon jetzt über die verschiedene Constitution der Glieder beider Reihen Rechenschaft geben, so wäre wohl die einfachste Auffassung, die Verkettung der Kohlenstoffatome als in dem einen Fall durch den Schwefel, im anderen durch den Stickstoff bewerkstelligt anzunehmen. Um den einfachsten Fall, nämlich das Glied der Methylreihe zu beleuchten, so würde das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in der alten Verbindung mit dem Schwefel, in der neuen Verbindung mit dem Stickstoff vereinigt sein. Diese Auffassung findet eine Stütze, sowohl in der Bildungsweise, als auch in den Zersetzungen beider Körper. Ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung auf diese Frage zurückzukommen.

---

Der Präsident theilt mit, daß nach der demnächst zu publicirenden Geschäftsordnung des Vorstandes „alle Mittheilungen, die im Berichte erscheinen sollen, vor Schluß der Sitzung dem vorsitzendem Secretär übergeben werden müssen.“

Für die nächste Sitzung (am 10. Februar) sind nachstehende Vorträge angekündigt:

- 5) Ad. Remelé: Ueber die Constitution der Hypersthene.
  - 6) A. Ladenburg und H. Wichelhaus: Ueber die Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen.
  - 7) C. Gräbe: Ueber die Constitution des Naphthalins.
  - 8) O. Liebreich: Ueber die Reactionen der thierischen Gewebe.
-