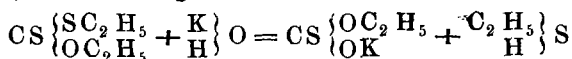
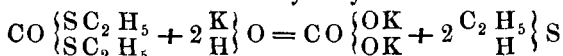


2) Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge.

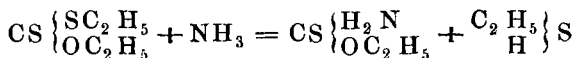


Carbsulfüroxysulfodiäthyl Carbsulfur- Mercaptan.  
dioxyäthylkalium.

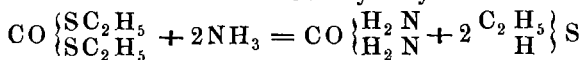


Carbonyldisulfodiäthyl Kalium- Mercaptan.  
carbonat

3) Zersetzung mit alkoholischer Amoniaklösung.



Carbosulfüroxysulfodiäthyl Carbamins. Mercaptan.  
Aethyloxyd



Carbonyldisulfodiäthyl Harnstoff Mercaptan.

Wir theilen diese Beobachtung als eine vorläufige Notiz mit, und behalten uns weitere Mittheilungen in der eingeschlagenen Richtung vor. Ueber die Beziehungen der von Debus und uns dargestellten schwefelhaltigen Aether zu dem Kohlenoxysulfid Than's, dessen Bildungsweise mit derjenigen von Carbonyldisulfodiäthyl verwandter Natur zu sein scheint, hoffen wir zur Zeit Näheres zu berichten. Wir haben noch festgestellt, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanmethyl und Rhodanamyl in analoger Weise, wie bei Rhodanäthyl verläuft, und haben so das Carbonyldisulfodimethyl, eine bei 169° siedende, der Aethylverbindung in ihrem Verhalten entsprechende Substanz und das Carbonyldisulfodiamyl, ein bei 281° C. siedendes Oel, dargestellt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanallyl (Senföl) und Rhodanäthylen scheint, nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen, einen andern Verlauf zu nehmen.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule,  
den 10. Juli 1868.

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

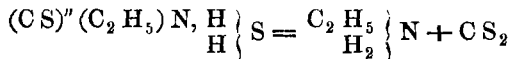
(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung (Berichte S. 25) habe ich der Gesellschaft eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet gebliebene Bild dieser Körper durch Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

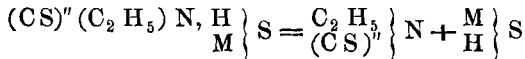
Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Analogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfes halber, unter dem Namen „Senföle“ zusammengefaßt habe, wurden die Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den gebildeten Aethylsulfo-carbonaten der Monamine ein Molecül Schwefelwasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwefelten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure ein Molecül Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, daß es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so läßt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfo-carbaminsäure in Schwefelwasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, daß die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethylamin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.



Allein die Umsetzung, welche die freie Säure verweigert, gewähren die Metallsalze der Aethylsulfo-carbaminsäure, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, ohne alle Schwierigkeit, indem sich ein Schwefelmetall erzeugt.



Versetzt man z. B. eine Lösung des durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylamin entstandenen äthylsulfo-carbaminsauren Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von äthylsulfo-carbaminsaurem Silber, während salpetersaures Aethylamin in Lösung geht. Allein schon bei gewöhnlicher Temperatur schwärzt sich der Niederschlag nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber. Gleichzeitig tritt dann der stechende Geruch des Aethylsenföls auf, welches, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, in reichlicher Menge mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche man gleichzeitig beobachtet, gehört einer secundären Reaction an, indem das in erster Instanz gebildete nur wenig stabile Silberhydro-sulfid in Silbersulfid und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

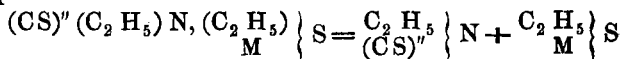
Man darf bei diesem Versuche keinen Ueberschuß von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpetersaurem Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus; es entsteht, an seinem furchtbaren Geruche leicht zu erkennender, Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt.

Nach längerem Kochen hat man nichts Anderes als salpetersaures Aethylamin in Lösung.

In ähnlicher Weise wie das Silbersalz arbeiten die übrigen Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Ich habe mich in der Regel zur Darstellung des Aethylsenföls des Quecksilberchlorids bedient. In diesem Falle vereinigt sich das gebildete chlorwasserstoffsäure Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung; man wird also zur Wiedergewinnung des als Salz ausgetretenen Aethylamins, da es theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit reinem Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen läßt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, daß sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthyloxaminsaurem Aethyl gewonnenem Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwicklung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.



Es mag indessen bemerkt werden, daß die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müßte er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch directe Versuche überzeugt, daß Quecksilbermercaptid und Quecksilberchlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslich ist.

Das Triäthylamin geht zwar mit dem Schwefelkohlenstoff gleich-

falls eine Verbindung ein, allein aus dieser läßt sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl mehr erzielen.

Was endlich das in dem rohen Gemenge der Aethylbasen noch vorhandene Ammoniak anlangt, so ist seine Gegenwart der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vortheilhaft als hinderlich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben Aethylamin-, Diäthylamin- und Triäthylaminsalz im Rückstande zurück, und eine entsprechende Menge der primären und secundären äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über, dessen Ausbeute also durch die Gegenwart von Ammoniak erhöht wird.

Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, obwohl viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Man thut aber doch wohl, bei der Behandlung des Aethylsulfocarbonats einen großen Ueberschuß von Sublimat zu vermeiden. Wenn man sich das Aethylamin aus Jodäthyl darstellt, so ist es zweckmäfsig, für je 2 Mol. verwendeten Jodäthyls zu dem aus dem Basengemenge erhaltenen Aethylsulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid hinzuzusetzen.

Bei einem in etwas größerem Maafsstabe ausgeführtem Versuche wurden zwischen 60 und 70 Procent der aus der Quantität des verwendeten Jodäthyls berechneten theoretischen Gewichtsmenge Senföl erhalten.

#### Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften des Aethylsenföls anlangt, so habe ich den früheren Angaben nur noch das Ergebnifs der Gasvolumgewichtsbestimmung hinzuzufügen, welche in der Toricellischen Leere im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins genommen wurde.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht:	43,5	42,66	3,01	2,96

Bei einem gleichzeitig mit dem isomeren Schwefelcyanäthyl angestellten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

Gasvolumgewicht des Schwefelcyanäthyls (im Wasserdampf genommen):	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
	43,5	42,84	3,01	2,98

#### Methylsenföl.

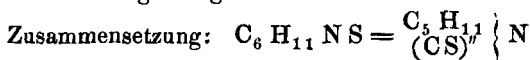
Das Methylsenföl wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120° siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine größere Menge dieses Körpers nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarrte dieselbe nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

Zusammensetzung:  $C_2 H_3 N S = CH_3 (CS)^n N$   
 Siedepunkt 119°; Schmelzpunkt 34°; Erstarrungspunkt 26°.

Gasvolumgewicht (im Anilindampf ge- nommen):	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
	34,5	34,82	2,46	2,42

## Amylsenföf.

Auch das Amylsenföf habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modificirten Verfahren in gröfserem Maafsstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne Weiteres durch Kochen des Quecksilberniederschlags mit wässrigem Alkohol abzudestilliren, läfst man zweckmäfsig die entwickelten Dämpfe, durch einen Küflapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliefsen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföf mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt.

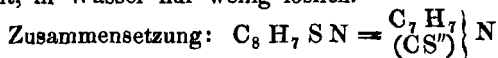


Siedepunkt 183—184°.

Gasvolumgewicht (im Anilindampf ge- nommen):	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie.	Versuch.	Theorie.	Versuch.
	64,5	63,42	4,48	4,40

## Tolylsenföf.

Für die Darstellung der Senföle der aromatischen Reihe läfst sich, wie bereits angeführt, die beschriebene Methode nicht verwerthen. Es mag indessen bemerkt werden, dafs ich bei dieser Gelegenheit das Tolylsenföf nach dem für die Gewinnung des Phenylsenföls eingehaltene Verfahren dargestellt habe. Das Ditolylsulfocarbamid ist schon früher von Hrn. Sell\*) erhalten worden; wird dieser Körper mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämpfe, welche sich zu einem gelben bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Es ist kaum zu vermeiden, dafs hierbei etwas Ditolylsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem das Tolylsenföf aufserordentlich löslich ist, läfst sich indessen diese Beimischung ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält die Tolylverbindung leicht in schönen weifsen, centimeterlangen Nadeln, welche täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.



Siedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstarrungspunkt 22°.

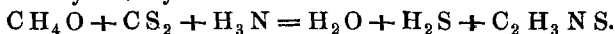
Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsbald das Ditolylsulfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak verwandelt das Tolylsenföf in Monotolyl-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.

harnstoff. Mit Anilin entsteht ein gemischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und Tolyldreihe, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten läßt.

Sämmtliche hier näher beschriebenen Senföle sind, zumal den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charakterisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen Verbindungen, welche hier möglich sind, habe ich nur wenige dargestellt. Erwähnt mag werden, daß die geschwefelten Methyl- und Amylharnstoffe, die geschwefelten Methylamyl- und Amyltolylharnstoffe, was Krystallisationsfähigkeit anlangt, mit einander wetteifern. Ich habe indessen diese unter dem Einflusse des Ammoniaks entstehenden Körper einer genaueren Prüfung nicht unterworfen, da wissenschaftlicher Gewinn aus denselben kaum zu erwarten stand. Dagegen habe ich mit einiger Sorgfalt mehrere andere Metamorphosen der Senföle studirt, um durch den Vergleich mit den entsprechenden Umbildungen der gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäther die Verschiedenheit der Construction beider Körpergruppen in ein helles Licht zu setzen.

Die Ansicht, welche ich flüchtig schon früher über die Construction der beiden Verbindungen aussprach, hat sich bei allen diesen Versuchen auf das Unzweideutigste bestätigt. Man braucht in der That nur auf die Bildungsweise beider Körpergruppen zurückzugehen, um in dieser Beziehung klar zu sehen. Wie früher seien auch jetzt wieder die Glieder der Methylreihe Gegenstand der Betrachtung. Beide Körper, das Methylsenföl und das Schwefelcyanmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Läßt man die Molecüle dieser drei Verbindungen unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zusammentreten, so entsteht ein Körper von der Formel, welcher die Zusammensetzung des Methylsenföls und des Schwefelcyanmethyls ausdrückt



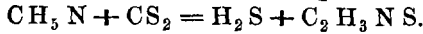
Die Natur der gebildeten Verbindung muß also von den Bedingungen, unter denen Wassermolecül und Schwefelwasserstoffmolecül, man könnte fast sagen von der Reihenfolge abhängen, in denen sie sich aus dem Atomcomplexe lösen.

In einfachster Form gefaßt, wirkt bei der Bildung des Methylsenföls zunächst das Ammoniak auf den Methylalkohol; unter Wasserabspaltung bildet sich Methylamin.

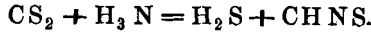


Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaction das Methyl-

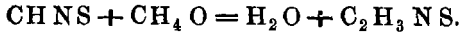
amin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenföl erzeugt.



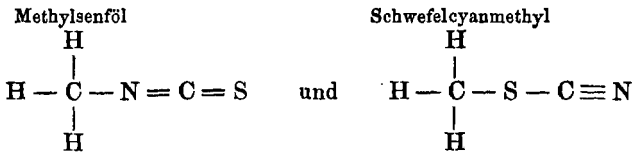
In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reactionen bei der Bildung des Schwefelcyanmethyls. Hier ist die erste Phase des Processes die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austreten von Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.



Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanäthyl.



An die Reihenfolge dieser Reactionen knüpfen sich bestimmte Vorstellungen über die Lagerungsweise der Atome in den Molecülen. Wenn wir das Methylamin  $\text{H}_3 \text{CNH}_2$ , bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff  $\text{SCS}$ , Schwefelwasserstoff entwickeln sehen, so zweifeln wir nicht, daß sich das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs, mit seinen beiden entfesselten Anziehungseinheiten den beiden freigewordenen des Stickstoffatoms beegendend, an dieses Stickstoffatom angelegt habe, daß also in dem Methylsenföl das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs durch den Stickstoff verankert sei. Wenn wir andererseits in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an dem Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen, indem wir die in dem Kohlenstoffatome des Methylalkohols disponibel gewordene eine Atombindekraft mit der in dem Schwefelatome befreiten sich ausgleichen lassen. Die relative Lagerung der Atome in den Moleculen der beiden isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln:



welche man kurz in folgenden Formeln wiedergeben könnte



Ist diese Auffassungsweise eine berechnigte, so erkennt man alsbald, daß, wo immer Stickstoff und Schwefel sich in einem Molecüle zusammenfinden, das Molecül in zwei Formen auftreten muß, von denen die eine dem Methylsenföl, die andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würde.

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassungsweise in den Spaltungen der beiden Körper sich bewahrheitet.

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen läßt, als Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethylreihe angestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erreicht, daß sich bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus zwei verschiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonide und der Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zum Oefteren sich mit größerer Leichtigkeit entwirren ließ.

Einwirkung des Wasserstoffs *in condicione nascendi* auf das Aethylsenföf.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction beschäftigt, weil sich in Hrn. Oesers\*) Untersuchung des Verhaltens des Allylsenföfs unter denselben Bedingungen bereits eine dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföf mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt alsbald eine sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die allmählig abnehmend mehrere Tage fort dauert. Das sich entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten Stadien der Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne daß sich eine Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in der Regel von feinen weißen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weißen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Läßt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identificirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel



zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkt, dahingestellt bleiben muß, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Moleculargewicht zukomme.

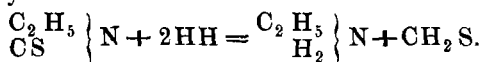
Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das Anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so scheidet sich auf Zusatz von etwas Alkohol eine stark alkalische Schicht auf der Oberfläche der Lösung ab, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhängenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward,

\*) Ann. Pharm. Chem. CXXXIV, 7.

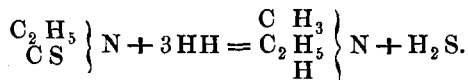


schossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether in Wasser sowohl als Alkohol ein zweites viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothern Nadeln krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyläthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löthstelle der beiden Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmolecüle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurück gebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd



Oder aber die Verbindung, unter der Wucht des andrängenden Wasserstoffs bricht an einer andern Stelle auseinander; indem drei Wasserstoffmolecüle in das Schwefelkohlenstofffragment eindringen, entsteht in secundärer und untergeordneter Umbildung auf der einen Seite Methyläthylamin, auf der andern Schwefelwasserstoff.



Einwirkung des Wasserstoffs *in condicione nascendi* auf Schwefelcyanäthyl.

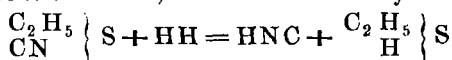
Auch bei der Behandlung des isomeren Schwefelcyanäthyls mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff; es sind demselben aber so reichliche Mengen Mercaptan beigemischt, das sich auf einem Bleipapier, welches man über die Mündung der Reactionsflasche hält, um den braunen Kreis von Schwefelblei ein gelber Ring von Bleimercaptid erzeugt.

Um das sich entwickelnde Gasgemenge zu untersuchen, wurde es zunächst durch Kalkwasser, dann durch Natriumhydrat, endlich durch Bleicetat und Quecksilberchlorid geleitet, um schliesslich in einem Gasometer aufgefangen zu werden. Das Kalkwasser blieb klar, das Gas enthielt also keine Kohlensäure; dagegen war die Flüssigkeit mit Cyanwasserstoffsäure gesättigt. Das Natriumhydrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan, die beiden Metallsalze endlich fixirten noch etwas Aethylmercaptan und Aethylsulfid. Das in dem Gasometer aufgesammelte Gas wurde nochmals durch Kalkwasser und Natriumhydrat und dann über eine Schicht glühenden Kupferoxyds geleitet. Neben Wasser bildeten sich reich-

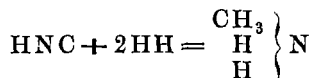
liche Mengen von Kohlensäure. Es war also dem Wasserstoff noch ein kohlenstoffhaltiges Gas beigemischt, welches ich keinen Anstand nehme, für Grubengas zu halten, obwohl der directe Nachweis, Ueberführung in Chlorkohlenstoff, noch beizubringen ist.

Destillirt man, sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit, so entweicht neben Schwefelwasserstoff noch etwas Aethylmercaptan, Aethylsulfid und unter Umständen selbst Aethylbisulfid, welche man an ihren Reactionen leicht erkennt. Wird der Rückstand mit Natriumhydrat erhitzt, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Ammoniak, endlich erhebliche Mengen von Methylamin.

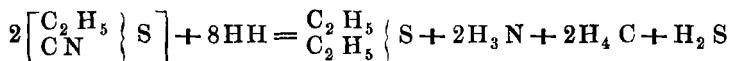
Nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Schwefelcyanäthyl für eine sehr complicirte Reaction zu halten. Die Hauptumbildung des Körpers ist gleichwohl eine sehr einfache. Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des Schwefelcyanäthyls aneinander haften, ist auch hier wieder der verwundbare Theil. Indem sich ein Wasserstoffmolecul an der Haftstelle zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschleibt, wird auf der einen Seite Blausäure, auf der andern Aethylmercaptan gebildet.



Alle übrigen Producte gehören secundären Reactionen an. Mit Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Blausäure in Methylamin

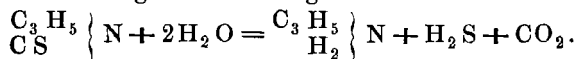


Schwefeläthyl, Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff lassen sich als die Trümmer einer weitergehenden Zerstörung des Schwefelcyanäthylmoleculs unter dem Einfluß des andringenden Wasserstoffs auffassen.



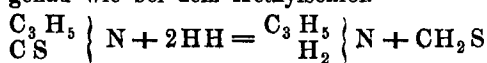
Einwirkung des Wasserstoffs *in condicione nascendi* auf das Allylsenföhl.

Nach der bereits angeführten Untersuchung von Hrn. Oeser schien das Allylsenföhl unter diesen Bedingungen eine etwas anders gestaltete Umbildung zu erleiden. Hr. Oeser stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:

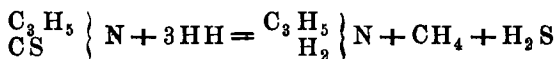


Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsproceß aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht theilhaft, welche sich einfach unter dem Einfluß der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluss zu erhalten, wurde daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein, unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemischt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl.

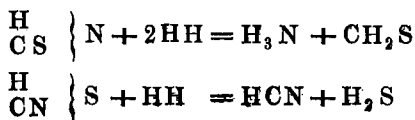


Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Zersetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich grossem Maassstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Dem in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reinigung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde.



Einwirkung des Wasserstoffs in *condicione nascendi* auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyankalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuches durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanäthers vollzieht.

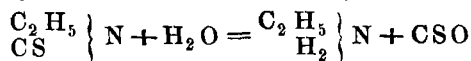


Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffungsproducte, dem Methylamin.

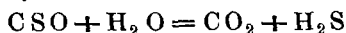
Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

#### Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Aethylsenföl.

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermolecüle. Unter dem Einflusse des ersten würde sich das Senföl im Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:



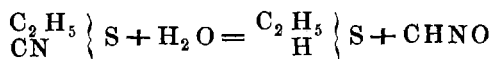
Durch die Einwirkung des zweiten verwandelte sich das wenig stabile Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.



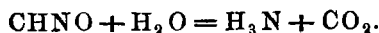
Die Zersetzung bleibt ihrem Wesen nach dieselbe, wenn man statt des Wassers concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet. Die Reaction wird nur wesentlich beschleunigt, so daß sich nach einstündiger Digestion bei 100° das Aethylsenföl glatt auf in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt hat.

#### Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelcyanäthyl.

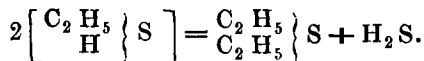
Das Wasser wirkt selbst bei sehr hohen Temperaturen nur sehr langsam auf das Schwefelcyanäthyl ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter geht auch hier die Metamorphose in Gegenwart concentrirter Chlorwasserstoffsäure von Statten. Die Producte der Reaction sind in letzter Instanz Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Auch hier hat man es offenbar nicht mehr mit den directen Zersetzungsproducten zu thun. Wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Mitwirkung der Elemente eines Molecüls Wasser, Aethylmercaptan und Cyansäure.



Die Cyansäure zerfällt mit einem Wassermolecül in Ammoniak und Kohlensäure:

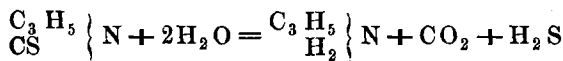


Das Schwefeläthyl endlich ist als ein Umsetzungsproduct des Aethylmercaptan zu betrachten:



Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Allylsenföf.

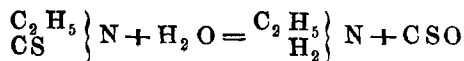
Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Senföf *par excellence* angestellt. Wie zu erwarten war, zerfällt das Senföf unter dem Einfluß des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.



Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Proceß, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äußerst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföf, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföf.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföfs zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äußerer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, daß es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht zumal beim Erwärmen ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charactere des erst in jüngster Zeit von Thann entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin.

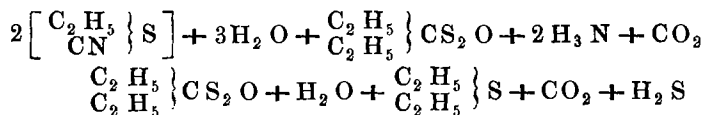


Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Behandlung des Senföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durch die Einwirkung des Wassers sich vollendende Reaction auf halbem Wege einzuhalten.

#### Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Schwefelcyanäthyl ein; von concentrirter wird er dagegen mit großer Energie angegriffen; es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeerzeugung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebrannte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Nach diesen Beobachtungen schien es nicht unwahrscheinlich, daß die Reaction in ähnlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung des Wassers oder des Chlorwasserstoffs, daß also auch hier die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden würde.

Eine schöne Untersuchung der Herren Schmitt und Glutz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Schwefelcyanäthyl, welche der Gesellschaft gleichzeitig vorliegt, hat dieses auch in der That bewiesen, allein die in Rede stehenden Versuche haben überdies dargethan, daß auch in diesem Falle die Reaction, gerade wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl, auf einer Zwischenstufe anhalten kann, insofern es den genannten Chemikern gelungen ist, einen mit dem xanthogensauren Aethyl isomeren Aether aus den Reactionproducten zu isoliren. Hiernach würde sich die Umbildung also in den folgenden beiden Phasen vollenden

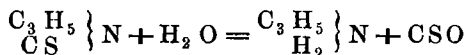


Allerdings haben die Herren Schmitt und Glutz als Zersetzungsproduct ihres Aethers durch Wasser Mercaptan erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet habe. Allein da 2 Mol. Mercaptan die Elemente von 1 Mol. Schwefeläthyl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten, so bleiben die finalen Zersetzungsproducte des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Wassers, des Chlorwasserstoffs und der Schwefelsäure virtuel dieselben.

#### Einwirkung der Schwefelsäure auf das Allylsenföl.

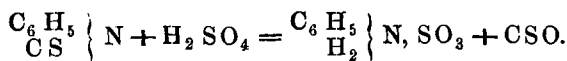
Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Senföls *par excellence* gegen Schwefelsäure untersucht. Wie zu erwarten

stand, wurden in diesem Falle genau dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei dem Aethylsenföl. Unter Aufbrausen entbindet sich Sulfokohlenoxyd; der Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin.

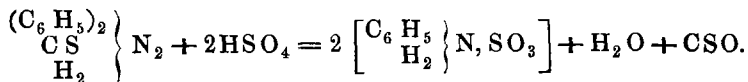


Die Reaction geht außerordentlich glatt von Statten; die Flüssigkeit wird kaum gebräunt; mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrat destillirt, liefert sie reichliche Mengen von reinem Allylamin. Es ist dieses wohl die schnellste und einfachste Darstellungsweise dieser interessanten Base. Das so gewonnene Allylamin wurde sowohl durch die Analyse des Platinsalzes, als auch durch die Darstellung des furchtbar riechenden Allylformonitrils, welches ich in einer anderen Abhandlung beschreiben werde, endlich durch Zurückverwandlung in Senföl nach der im Eingang dieser Arbeit erwähnten Methode identificirt.

Auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenyl- und Tolylsenföl erfolgt die Reaction in ähnlicher Weise; auch hier entwickelt sich Sulfokohlenoxyd, allein die Base bleibt in diesen Fällen nicht als schwefelsaures Salz, sondern in der Form einer Aminsulfosäure zurück



Auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologe und Analoge verwandeln sich in diesem Sinne



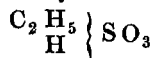
In Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolecül auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenföl.

Noch mag hier kurz das Verhalten des Aethylsenföls gegen Salpetersäure besprochen werden, obwohl nach den Erfahrungen, welche in den bereits beschriebenen Versuchen gemacht worden waren, über die Natur der Reaction kein Zweifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle tritt die Aethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in der Form von Aethylamin aus dem Molecüle aus, während der Kohlenstoff und Schwefel der Gruppe CS vollständig verbrannt als Kohlensäure und Schwefelsäure eliminirt werden. In genau derselben Weise verhalten sich die Homologen des Senföls und auch des Allylsenföls.

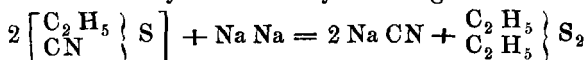
Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen bereits Angaben vor. Nach den

Versuchen von Muspratt geht das Schwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpetersäure in Aethylsulfosäure



über. Also auch hier Austritt der Aethylgruppe in Form einer Schwefelverbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung anderer chemischer Agentien, zumal der Alkalimetalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen isomerer Körper angestellt. Es sei hier nur der glatten Spaltung des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Natriums in Cyan und Aethylbisulfid gedacht.



Die meisten dieser Versuche sind indessen noch nicht zum Abschluss gekommen, ihre Darlegung muß einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Ich will aber auch heute nicht schliessen, ohne der Ausdauer zu gedenken, mit der ich von Hrn. Dr. Bulk in dieser Arbeit unterstützt worden bin. Für die werthvolle Hülfe, welche mir dieser talentvolle junge Chemiker bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat, bin ich ihm zu bestem Danke verpflichtet.

Für die nächste Sitzung (27. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) Podkõpbiew: Kreatinin und Sarkosin in Verbindung mit Goldchlorid.

#### Berichtigungen.

Seite 141 lies: G. Vogt statt Ch. Voigt.

Seite 150, Zeile 5, lies: „schwitzt“ statt „schmilzt“.