

Die Vermuthung, daß der gesuchte Körper als solcher leicht zersetzbar, im äthylirten Zustande aber beständiger sein möchte, liefs mich den Versuch mit wässrigem Aethylamin wiederholen. Doch war das Resultat dasselbe: es bildete sich ameisensaures Aethylamin.

Als dann Anilin angewandt wurde, unter übrigens gleichen Bedingungen, aber ohne Wasser, fand sich die Röhre nach dem Erhitzen mit bräunlich gefärbten Krystallen durchsetzt, die durch zweckmäßige Reinigung zu silberglänzenden Blättchen wurden und alle Eigenschaften einer Base besaßen.

Die Analyse wies derselben die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2$ zu. Hieraus, sowie aus den Eigenschaften des Productes ergibt sich, daß durch Einwirkung von Orthoameisensäure-Aether auf Anilin dieselbe Base entsteht, die A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhalten und Formyldiphenyldiamin oder Methenyldiphenyldiamin genannt hat. *)

Man sieht, daß bei den Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers das Wasser auszuschließen ist, weil derselbe durch letzteres schon in Ameisensäure verwandelt wird, ehe Ammoniak zur Wirkung kommt.

Ich habe daher absolut-alkoholisches Ammoniak angewandt und so eine Base erhalten, die ein krystallisirendes Platin-Doppelsalz liefert und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Da das Methenyldiphenyldiamin zu dem gesuchten Körper in ähnlicher Beziehung steht, wie das Carbotriphenyltriamin zum Guanidin, so deutet sich für den ersteren die Formel $CH(NH)(NH_2)$ an.

Wenn es gelingt, denselben im freien Zustande zu erhalten, so wird dadurch die oben aufgestellte Reihe vervollständigt und dem cyanwasserstoffsauren Ammoniak ein Isomeres an die Seite gestellt, wie dies der Harnstoff für cyansaures Ammoniak ist.

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

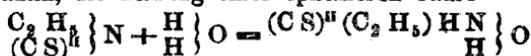
(Vierte Mittheilung.)

In einer früheren Arbeit, welche ich der Gesellschaft vorgelegt habe, **) wurde bereits der Umbildung gedacht, welche die Senföle bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden die Monamine zurückgebildet. Für diese Umwandlung sind 2 Mol. Wasser

*) Jahresbericht 1858, 854; 1865, 417.

**) Hofmann, Berichte 1868, S. 180.

erforderlich, es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die Reaction in zwei auf einanderfolgenden Phasen verläuft und daß zunächst nur 1 Mol. Wasser fixirt wird. Bei dem Aethylsenföls würde im Sinne dieser Auffassung der Spaltung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin, die Bildung einer ephemeren Säure

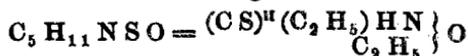


vorausgehen.

Läßt man statt des Wassers Alkohol auf das Senföls einwirken, so erhält man in der That den Aether dieser Säure ohne alle Schwierigkeit. Die Reaction erfolgt schon bei 100°, geht aber mit größerer Schnelligkeit bei 110–120° von statten.

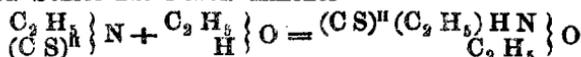
Einwirkung des Aethylalkohols auf das Aethylsenföls.

Digert man eine Mischung von Aethylsenföls mit absolutem Alkohol bei 110°, so ist schon nach einigen Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich gegangen. Beim Öffnen der Röhre entweicht kein Gas, der Geruch des Senföls ist verschwunden und auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit fällt ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel zu Boden, welches nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zu werden braucht, um im Zustande der Reinheit erhalten zu werden. Der Siedepunkt liegt zwischen 204 und 208°. Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung



gefunden.

Dieser Aether, den man als halbgeschwefeltes Aethylurethan auffassen könnte, entsteht also einfach durch Vereinigung von 1 Mol. Senföls mit 1 Mol. Alkohol



und seine Entstehung ist der von Würtz*) beobachteten Bildung des Aethylurethan aus Cyansäureäther und Alkohol vollkommen analog.

Unter dem Einflusse des Wassers, zumal in der Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt das halb geschwefelte Aethylurethan, wie dies nicht anders zu erwarten stand, in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin



Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird statt Kohlen- säure und Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid erhalten.

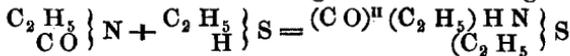
Die eben beschriebene Verbindung kann auch durch die Einwir-

*) Würtz, Ann. Chem. Phys. [8] XLII, S. 48.

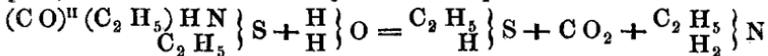
kung alkoholischer Natronlösung auf das Aethylsenföl erhalten werden. Die Identität der so gebildeten Verbindung mit der durch die Einwirkung des Alkohols erhaltenen, wurde sowohl durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften als auch durch die Analyse festgestellt. Durch die Einwirkung des Natriumhydrats entsteht aber stets auch das entsprechende Natriumsalz, endlich wird ein Antheil Senföl unter Bildung von Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Aethylamin vollkommen zersetzt.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylcyanat.

Bei der vollkommenen Analogie des Mercaptans mit dem Alkohol einerseits und andererseits des Aethylcyanats mit dem Senföle, liefs es sich nicht bezweifeln, dafs beide Körper sich zu einem, mit dem eben beschriebenen halbgeschwefelten Aethylurethan isomeren Körper, vereinigen würden. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung bestätigt. Mercaptan und Cyansäureäther mischen sich unter Wärmeerzeugung. Durch mehrstündige Digestion beider Körper bei 120° verschwindet alsbald der charakteristische Geruch des ersteren wie des letzteren; der entstandene Körper gleicht, was den Geruch anlangt, dem halbgeschwefelten Aethylurethan, von dem er sich offenbar nur in der relativen Stellung des Sauerstoff- und Schwefelatoms unterscheidet. Man kann dieser verschiedenen Stellung der beiden Elemente in der Formel der Verbindung einen Ausdruck geben:



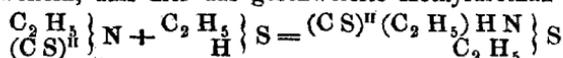
Auch was Volumgewicht und Siedepunkt anlangt, steht diese Flüssigkeit dem halbgeschwefelten Aethylurethan sehr nahe; sie ist schwerer wie Wasser und siedet zwischen denselben Temperaturen, 204—208°. Bei der Einwirkung des Wassers, zumal in Gegenwart von Säuren und Alkalien, tritt aber alsdann die verschiedene Construction zu Tage, insofern der Körper, seinem Urprunge gemäß, in Aethylmercaptan, Kohlensäure und Aethylamin sich spaltet



Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylsenföl.

Um die Reihe dieser Verbindungen zu vervollständigen, blieb es noch übrig, auch das Verhalten des Aethylsenföls zu dem Aethylmercaptan zu untersuchen. In dieser Reaction stand die Bildung des geschwefelten Aethylurethans zu erwarten. Wirklich vereinigen sich auch beide Flüssigkeiten schon nach mehrstündiger Digestion bei 120° zu einem Körper, welcher ein höheres Volumgewicht als Wasser besitzt und in welchem der charakteristische Geruch sowohl des Mercaptans als auch des Aethylsenföls vollkommen verschwunden ist. Es löst sich

nicht bezweifeln, daß hier das geschwefelte Aethylurethan vorliegt:

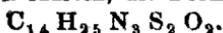


Es war indessen nicht möglich, die Substanz in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, da sie sich bei der Destillation alsbald wieder in ihre Bestandtheile, Aethylmercaptan und Aethylsenföl spaltet.

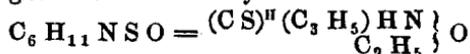
Einwirkung des Alkohols auf das Allylsenföl.

Die angeführten Untersuchungen dürften geeignet sein, die Natur einer Verbindung festzustellen, deren Zusammensetzung bisher zweifelhaft geblieben war.

In seiner großen Arbeit über das Senföl *par excellence*, welche diesem Körper zuerst die noch heute von ihm eingenommene Stelle anweist, hat Will*) unter vielen anderen Abkömmlingen auch ein Oel beschrieben, welches aus dem Senföl durch die Einwirkung alkoholischen Kalis entsteht. Will berechnet für diesen Körper aus den von ihm angestellten Analysen, die indessen für den Stickstoff zu keinen übereinstimmenden Zahlen führten, die Formel



Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, das gedachte Oel sei die Verbindung des Allylsenföls mit Aethylalkohol, also das halbgewefelte Allylurethan



welches dem durch die Einwirkung des Alkohols auf das Aethylsenföl entstehenden Körper entspricht.

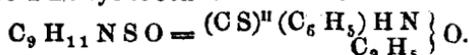
Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente, welche dieser Formel entsprechen (Kohlenstoff 49,65 und Wasserstoff 7,58) stimmen in der That mit den von Will gefundenen (Kohlenstoff 49,92 — 50,35 und Wasserstoff 7,70 — 7,88) fast ebensogut als die theoretischen Werthe der von ihm berechneten Formel (Kohlenstoff 50,70 und Wasserstoff 7,53), während die Stickstoffprocente der umgebildeten Formel (9,65) mit einer der verschiedenen von Will gefundenen Zahlen (9,73) nahezu zusammenfallen.

Digerirt man in der That eine Lösung von Senföl in Alkohol einige Stunden lang bei einer die Siedhitze des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur, so fällt alsdann Wasser aus der Lösung ein lauchartig riechendes Oel, welches etwas schwerer ist wie Wasser und gerade wie der von Will beschriebene Körper bei 210 — 215° siedet. Die Reaction bei dem Allylsenföl verläuft also genau so, wie bei der äthylirten Verbindung.

*) Will, Ann. Chem. Pharm. LI. S. 80.

Einwirkung des Alkohols auf das Phenylsenföl.

Ueber das Verhalten beider Körper zueinander, konnte kein Zweifel obwalten. Beim Versuche ergab es sich, daß beide bei einer Temperatur von 110 — 115° mit Leichtigkeit auf einander einwirken. Versetzt man die aus der Digestionsröhre ausgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so erstarrt sie zu einer prachtvollen Krystallmasse, welche man nur mit Wasser zu waschen und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 65°. Die Analyse zeigte, daß die Krystalle das halbgeschwefelte Phenylurethan darstellen

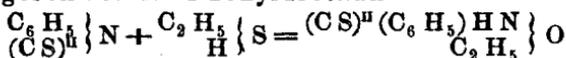


Bei der Destillation zerlegt sich dieser Aether theilweise in seine Bestandtheile; setzt man bei der Destillation Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der Alkohol fixirt und es destillirt Phenylsenföl, dem aber stets eine nicht unerhebliche Menge Phenylcyanat beigemischt ist.

Das halbgeschwefelte Phenylurethan kann auch, obwohl weniger vortheilhaft, direct aus dem Diphenylsulfocarbamid erhalten werden, welches bekanntlich der Ausgangspunct für die Darstellung des Phenylsenföls ist. Die Lösung des Phenylsulfocarbamids in Alkohol muß aber einen Tag lang bei 140 — 150° erhalten werden und selbst dann noch ist die Umwandlung niemals ganz vollständig. Der Urethan bildet sich begreiflich unter Ausscheidung von Anilin.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Phenylsenföl.

Ich habe mich nur durch den Versuch überzeugt, daß die beiden Körper sich durch längere Digestion miteinander vereinigen. Es entsteht das geschwefelte Phenylurethan



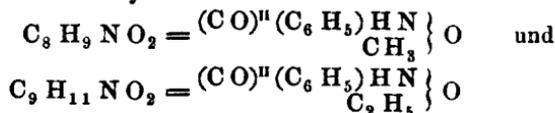
Das Product ist ein schöner krystallinischer Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56°.

Die beschriebene Untersuchung, bei deren Ausführung ich wieder die werthvolle Hülfe des Hrn. Dr. Bulk in Anspruch nehmen durfte, hatte für mich ein besonderes Interesse, insofern sie einige schon vor vielen Jahren angestellte Versuche, die aber wegen Mangel an Material unvollendet geblieben waren, zu einem befriedigenden Abschlusse bringt.

Bei Gelegenheit meiner Arbeit über das Phenylcyanat*) hatte ich gefunden, daß sich dieser Körper mit den Alkoholen lebhaft vereinigt und daß sich auf diese Weise schön krystallisirte Verbindungen

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. S. 17.

bilden, die ich wegen der Schwierigkeit, sie in größerer Menge zu erhalten, nur unvollkommen untersuchen konnte. Ich hatte sie gleichwohl auf Grund einiger Annäherungsanalysen als das Phenylurethan der Methyl- und Aethylreihe



angesprochen.

Irgendwelche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen, welche noch hätten geblieben sein können, sind durch die im vorhergehenden beschriebenen Versuche gelöst.

47. A. Kekulé: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Ueber eine neue Darstellungsweise des Cymols aus Campher und ein Oxyderivat des Cymols. Von Dr. R. Pott.

Um über die Constitution des Camphers neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es von Interesse, die dem Campher entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen und zu untersuchen. Da nun die durch Einwirkung des Campherchlorids ($\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{Cl}_2$) auf Schwefelwasserstoffkalium und auf Schwefelkalium entstehenden Producte bis jetzt nicht rein erhalten werden konnten, so wurde die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Campher versucht. Es zeigte sich, daß so kein schwefelhaltiger Abkömmling des Camphers gebildet wird, daß vielmehr, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, reichliche Mengen von Cymol überdestilliren. Da der so erhaltene Kohlenwasserstoff, nach vorhergegangener Behandlung mit Kalilauge, fast vollständig zwischen 175 — 178° überdestillirt, so scheint die angegebene Reaction eine zweckmäßige Methode zur Darstellung des Cymols aus Campher abzugeben.

Die Identität des mittelst Phosphorsulfid dargestellten Cymols mit dem durch andere Reagentien aus Campher bereiteten Cymol wurde durch Bestimmung des Siedepunkts, durch Analyse und außerdem durch das Aussehen und die Zusammensetzung des cymolsulfosauren Baryts festgestellt.

Wird cymolsulfosaures Kali (1 Th.) mit Kalihydrat (2 Th.) geschmolzen, das Product in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht ein gelbliches, etwas dickflüssiges Oel über, welches bei der Rectification fast vollständig bei 230° überdestillirt. Die durch die Analyse gefundenen Werthe führen