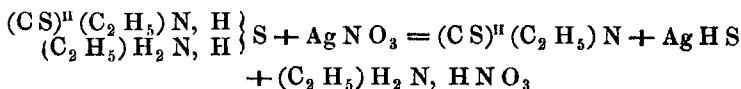


suchung hat viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen. Obwohl wir schon vor etwa acht Monaten*) im Stande waren in allgemeinen Zügen der Gesellschaft ihre Hauptergebnisse mitzutheilen, so ist es uns doch erst im Laufe des Sommers gelungen auch der letzten Versuchszahlen, welche zur experimentalen Feststellung unserer Auffassungen erforderlich waren, uns zu versichern. Herrn Dr. J. H. Buff aus Giessen danken wir für die Umsicht und Ausdauer, mit welcher er den Gang der Versuche überwacht hat, sowie für seine Mitwirkung bei den zahlreichen Analysen, bei deren Ausführung wir auch von den Herren Dr. Bulk und Karl Sarnow freundlichst unterstützt worden sind. Endlich müssen wir mit lebhaftem Dank der Liberalität gedenken, mit welcher uns Herr Alexander Clavel in Basel für mannigfaltige Versuche, welche in größerem Maßstabe angestellt werden mußten, die reichen Hilfsquellen seines schönen Etablissements zur Verfügung gestellt hat.

161. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther.

(Fünfte Mittheilung.)

In einer der Gesellschaft vor ungefähr einem Jahre vorgelegten Abhandlung**) habe ich eine einfache Methode beschrieben, um schnell — so daß man den Versuch in einer Vorlesung anstellen kann — die mit den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle zu erhalten. Sie besteht darin, daß man die durch Behandlung der Monamine, des Aethylamins z. B., gewonnenen sulfocarbaminsauren Salze mit der Lösung eines Metallsalzes, des Silbernitrats oder Quecksilberchlorids z. B., destillirt.



Die Senfölbildung erfolgt hier einfach durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Aethylamin, welche beide von dem Metallsalze, also dem Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, fixirt werden.

Man erreicht denselben Zweck in noch eleganterer Weise, zumal für den Zweck der Vorlesung, wenn man in die Lösung des sulfocarbaminsauren Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlösung eingießt. Augenblicklich entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel; sobald die Reaction vollendet ist, d. h. sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen läßt, wird die Flüssigkeit

*) In der Sitzung am 23. Nov. 1868.

**) Hofmann, Berichte I, S. 169.

destillirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat fällt Aethylsenföl aus der Flüssigkeit heraus; der Rückstand in der Retorte enthält jodwasserstoffsäures Aethylamin, Jodwasserstoffsäure und Schwefel:

$$(CS)_n(C_2H_5)_2N, HI \left\{ \begin{array}{l} (C_2H_5)_2N, HI \\ (C_2H_5)_2N, HI \end{array} \right\} S + II = (CS)_n(C_2H_5)_2N + (C_2H_5)_2N, HI + HI + S$$

Durch Destillation des Retorteninhalts mit Natronlauge wird das zur Senfölbildung nicht verwendete Aethylamin, so wie die ganze Menge des zugesetzten Jods in der Form von Jodnatrium alsbald zurückgewonnen.

Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs aus dem Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Monamin mittelst Jod bietet aber noch ein weiteres Interesse. Ich habe bereits in einer früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Senföle der aromatischen Reihe durch Quecksilberchlorid nicht darstellen lassen, die Methode also keine allgemeine ist. Die Ursache ist leicht verständlich. In der aromatischen Reihe sind die sulfocarbaminsauren Salze von sehr geringer Beständigkeit; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff entstehen, indem sich das in Freiheit gesetzte aromatische Senföl mit dem aromatischen Monamin vereinigt, alsbald die substituirten Schwefelharnstoffe, welche von Quecksilbersalzen nur schwierig und dann stets unter Bildung von sauerstoffhaltigen Harnstoffen angegriffen werden. Ganz anders die Einwirkung des Jods.

Gießt man eine alkoholische Jodlösung in eine siedende Alkoholösung von Diphenylsulfocarbamid so entfärbt sich die Lösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Läßt man die mit einem schwachen Ueberschusse von Jod behandelte Flüssigkeit einige Stunden stehen, so hat sich in der völlig entfärbten Flüssigkeit eine schöne Krystallisation von Schwefel ausgeschieden. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende gelbe Harzkuchen, welcher bereits den intensiven Geruch des Phenylsenföls zeigt, mit Wasserdampf destillirt, so gehen reichliche Mengen dieses Senföls mit dem Wasser in die Vorlage über. Filtrirt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit siedend von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes ab, so setzen sich beim Erkalten schöne Krystalle eines jodwasserstoffsäuren Salzes ab, aus welchem auf Zusatz von Alkali eine blendend weiße Base ausfällt, anfangs als weiche pflasterartige Masse, bald aber zu harter Krystallmasse erstarrend. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in prachtvollen zolllangen Nadeln, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Analyse eines sehr schönen Platinsalzes zeigt, daß die Base nach der Formel



zusammengesetzt ist, daß mithin ihre Bildung aus dem Diphenylsulfocarbamid neben Phenylsenföl nach der einfachen Gleichung

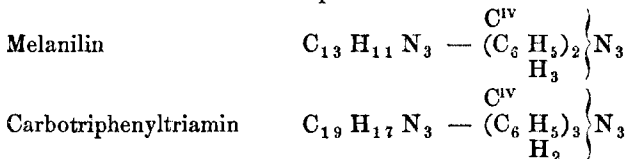


stattfindet.

Aus dem Gesagten erhellt, daß man in der Einwirkung des Jods auf die geschwefelten Harnstoffe ein ganz allgemeines Mittel besitzt, welches sowohl in der fetten als auch in der aromatischen Reihe die Senföle darzustellen erlaubt.

Uebrigens verdient die auch schon früher in Anwendung gekommene Einwirkung des Jods auf Substanzen, aus denen sich Schwefelwasserstoff abspalten kann, die erneute Beachtung der Chemiker. Es sei mir gestattet, von mehreren in dieser Richtung bereits unternommenen zumal einiger Versuche zu gedenken, welche ich mit den Thioamiden angestellt habe. Diese Körper, z. B. das von Cahours entdeckte Thiobenzamid, werden durch Jod augenblicklich entschwefelt, unter Bildung von prachtvoll krystallisirenden Körpern, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Was nun schliesslich die bei der Einwirkung des Jod auf das Diphenylsulfo-carbamid entstehende Base anlangt, so verdient zunächst bemerkt zu werden, daß dieser Körper dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Carbotriphenyltriamin, welches ich vor einigen Jahren bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das Anilin*) sich bilden sah. Es bedurfte aber nur einer oberflächlichen Vergleichung der aus dem Diphenylsulfo-carbamid gebildeten Base mit dem aus dem Chlorkohlenstoffe abstammenden Körper, von dem ich noch eine Probe besafs, um klar zu sehen, daß beide Substanzen nichts Anderes als die Zusammensetzung gemein haben. Auf die nahe Beziehung, welche zwischen der Zusammensetzung des Carbotriphenyltriamins und des Melanilins stattfindet, habe ich schon früher hingewiesen, insofern sich beide als phenylirte Abkömmlinge des Guanidins oder eines mit demselben isomeren Körpers auffassen lassen.



Nun steht aber die durch die Einwirkung des Jods auf den geschwefelten Harnstoff gebildete Base dem Melanilin in ihren Eigenschaften weit näher, als der aus dem Chlorkohlenstoff abstammende Körper. Namentlich zeigt sie in ihrem Verhalten gegen Cyangas, über welches ich der Gesellschaft in einer besonderen Mittheilung berichten werde, eine große Aehnlichkeit mit dem Melanilin. Die

*) Hofmann, Proceedings of the R. Society. Vol. IX. S. 284.

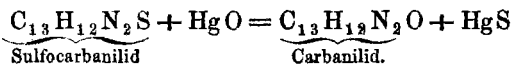
Gründe, welche ich für die Auffassung des Carbotriphenyltriamins als eines phenylirten Guanidins vorgebracht habe, gelten daher auch *a fortiore* für den durch Entschwefelung aus dem Diphenylsulfocarbamid erhaltenen Körper. Uebrigens werden die hier mitgetheilten Beobachtungen wohl Veranlassung geben, diese ganze Körpergruppe von Neuem in Angriff zu nehmen; es werden alsdann alle diese Beziehungen im Versuche deutlicher hervortreten.

Schließlich will ich noch bemerken, daß ich die neben Phenylsenföf aus dem Diphenylsulfocarbamid entstehende Base, als ich zuerst mit derselben bekannt wurde, für einen neuen Körper gehalten habe; ich bin aber später zu der Ueberzeugung gelangt, daß dieselbe mit einem von den HH. V. Merz und W. Weith*) durch Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids erhaltenen und unter dem Namen Tricarbohexanilid beschriebenen interessanten Körper identisch ist, welchem die Entdecker desselben allerdings eine andere als die von mir gegebene Formel ertheilen. Ich habe in der folgenden Note die Gründe zusammengestellt, auf welche sich die Annahme dieser Identität stützt, und welche mich bestimmen, den genannten Körper in anderer Weise aufzufassen, als dies von den Entdeckern desselben geschehen ist.

162. A. W. Hofmann: Bemerkungen über die Entschwefelungsprodukte des Diphenylsulfocarbamids.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Im Laufe der verflossenen Jahre haben die Hrn. V. Merz und W. Weith einige Versuche über die Entschwefelung des von mir vor mehr als 20 Jahren**) entdeckten Sulfocarbanilids (Diphenylsulfocarbamids) angestellt, welche mein Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen haben. Ich hatte früher gefunden, daß sich der geschwefelte Harnstoff durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in die entsprechende Sauerstoffverbindung verwandelt, indem sich dem Schwefel einfach Sauerstoff substituirt.



Wenn das Diphenylsulfocarbamid statt mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd bei hoher Temperatur mit feinertheiltem metallischen Kupfer behandelt wird, so entsteht nach den Angaben der Hrn. Merz und Weith***) eine wohl charakterisirte Base, welche von den genann-

*) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift für Chemie. N. F. IV. S. 518 u. 603.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXX, S. 144.

***) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift für Chem. N. F., IV., S. 518 u. 609.