

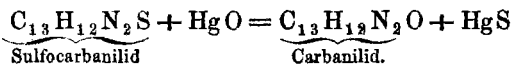
Gründe, welche ich für die Auffassung des Carbotriphenyltriamins als eines phenylirten Guanidins vorgebracht habe, gelten daher auch *a fortiore* für den durch Entschwefelung aus dem Diphenylsulfocarbamid erhaltenen Körper. Uebrigens werden die hier mitgetheilten Beobachtungen wohl Veranlassung geben, 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.



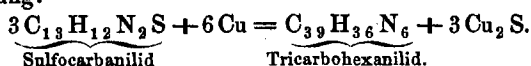
Wenn das Diphenylsulfocarbamid statt mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd bei hoher Temperatur mit feinertheiltem metallischen Kupfer behandelt wird, so entsteht nach den Angaben der Hrn. Merz und Weith***) eine wohl charakterisirte Base, welche von den genann-

*) 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.

ten Chemikern mit großer Sorgfalt untersucht worden und als Tricarbohexanilid beschrieben worden ist. Ihre Bildung erfolge nach der Gleichung:



Das Tricarbohexanilid ist eine zweisäurige Base, welche mit den Säuren wohl krystallisirte Salze von scharf definirter Zusammensetzung bildet. Das salzsaure Salz, z. B. sei nach der Formel



zusammengesetzt.

Die von den HH. Merz und Weith beobachteten Erscheinungen gestatten eine andere und, wie es mir scheinen will, einfachere Auffassung.

In einem der Gesellschaft gleichzeitig vorliegenden Aufsätze*) habe ich auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher man durch die Einwirkung des Jods auf Diphenylsulfocarbanilid Phenylsenföhl darzustellen im Stande ist. Neben dem Phenylsenföhl entsteht in diesem Falle eine Base, welche alle Eigenschaften des sogenannten Tricarbohexanilids besitzt.

Da über die Natur der neben dem Phenylsenföhl auftretenden Base kein Zweifel obwalten konnte, insofern sich die Zusammensetzung derselben einfach aus ihrer Entstehungsweise

$2C_{13}H_{12}N_2S + II = C_{19}H_{17}N_3 + C_7H_5NS + 2HI + S$
ableiten läßt, so war nur noch die Identität der durch Kupfer erhaltenen Verbindung mit dem durch die Einwirkung des Jods entstehenden Körper nachzuweisen, um der einfacheren Formel auch für das Tricarbohexanilid Geltung zu verschaffen.

Ich habe die Eigenschaften der durch Jod gebildeten Base mit Sorgfalt ermittelt; wollte ich die Ergebnisse meiner Beobachtungen mittheilen, ich würde nur die genaue Beschreibung zu wiederholen haben, welche die Hrn. Merz und Weith von ihrem Hexanilid gegeben haben. Ich will nur bemerken, daß ich den Schmelzpunkt zu 141° fand, statt 142° , welchen die genannten Chemiker angeben. Uebrigens konnte ich mich auch noch durch directe Vergleichung von der Identität beider Körper überzeugen, insofern mir ein sehr schönes, nach den Angaben der HH. Merz und Weith von Hrn. Friedrich Hobrecker, der sich für die Entscheidung der vorliegenden Frage lebhaft interessirt hat, im hiesigen Laboratorium dargestelltes Präparat zur Verfügung stand.

Die von mir vorgeschlagene Formel stimmt übrigens mit den von den HH. Merz und Weith angestellten Analysen eben so gut, vielleicht sogar noch besser, als ihre eigne. Es handelt sich in der That

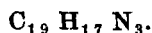
*) Hofmann, Berichte II, S. 458.

nur um $\frac{1}{2}$ Atomgewicht Kohlenstoff und 1 Atomgewicht Wasserstoff, welche die neue Formel weniger enthält, als die von den Entdeckern gegebene.

Alte Formel (halbirt)



Neue Formel



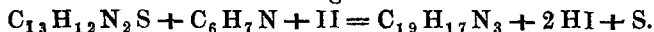
Diesen Formeln entsprechen folgende Procente:

	Alte Formel	Mittel der Analysen	Neue Formel
Kohlenstoff	79,59	79,43	79,44
Wasserstoff	6,12	6,45	5,92
Stickstoff	14,28	14,60	14,63.

Man sieht unschwer: um zwischen diesen beiden Formeln endgültig zu entscheiden, kam es nicht mehr auf Analysen, sondern auf Reactionen an. Im Grunde konnte man daher schon die oben angeführte Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids mittelst Jod als die neue Formel bestimmend betrachten, da man die alte mit den beobachteten Erscheinungen gar nicht in Einklang zu bringen vermag. Ich will aber gleichwohl noch einige Erfahrungen mittheilen, welche auch die letzten Zweifel in dieser Beziehung beseitigen dürften.

Wenn man den Mechanismus der Entschwefelung mittelst Jod näher ins Auge faßt, so darf man denselben in der Art fassen, daß das Jod aus 1 Mol. Diphenylsulfocarbamid 1 Mol. Schwefelwasserstoff abscheidet, und daß sich gleichzeitig ein zweites Molecul in seine näheren Bestandtheile Phenylsenföl und Anilin spaltet. Das Phenylsenföl tritt in der Reaction zu Tage, das Anilin aber verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Moleculs zusammentretend die Bildung der neuen Base vermittelt.

War diese Auffassung eine berechnete, so mußte man diese Base noch viel leichter und zwar ohne gleichzeitiges Auftreten von Senföl erhalten, wenn man dem zu entschwefelnden Harnstoff vor der Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzte. Der Versuch hat diese Schlusfolgerung vollkommen bestätigt. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:



Aber mehr noch, die Bildung mußte sich ohne alle Mitwirkung des Jods bewerkstelligen lassen, wenn man geschwefelten Diphenylharnstoff und Anilin unter geeigneten Reactionsbedingungen auf einander wirken liefs. Auch diese Voraussetzung habe ich das Vergnügen gehabt, im Versuche sich verwirklichen zu sehen. Läßt man bei der Siedetemperatur des Anilins 1 Mol. geschwefelten Harnstoffs auf 1 Mol. Anilin einwirken, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Wird die Flüssigkeit, welcher man zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur einen kleinen Ueberschuß von Anilin zugesetzt hat, im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse der Triaminbase

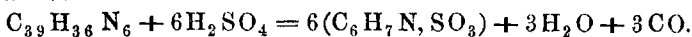


In einem ohne alle Sorgfalt ausgeführten Versuche wurden nicht weniger als 75 p. C. der theoretischen Ausbeute erhalten.

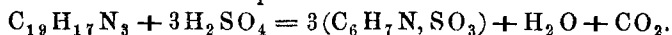
Für die bequeme Darstellung des Triamins nimmt dieser Versuch eine noch einfachere und elegantere Form an. Geschwefelter Phenylharnstoff (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd versetzt. Augenblicklich scheidet sich Bleisulfid oder Quecksilbersulfid ab und die filtrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer blendend weißen Krystallmasse der gesuchten Verbindung.

Die angeführten Bildungsweisen dürften über die Natur der in Rede stehenden Base keinen Zweifel lassen; allein auch die Umwandlungen, welche dieselbe erleidet, sprechen nicht weniger überzeugend für die Auffassung, welche ich befürworte.

Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die Base in Sulfanilsäure über; nach der von den Hrn. Merz und Weith gegebenen Formel müßte der außerhalb der Phenylgruppen vorhandene Kohlenstoff offenbar bei dieser Metamorphose als Kohlenoxyd austreten.



Im Sinne meiner Auffassung kann sich der neben den Phenylgruppen existirende Kohlenstoff unter dem Einflusse der Schwefelsäure nur als Kohlensäure abspalten.



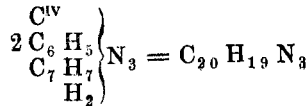
Der Versuch zeigt nun, daß sich in dieser Reaction keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Die Schwefelsäure wirkt bei mäßig gehaltener Temperatur ruhig, ohne die Masse zu schwärzen, ohne Entbindung von schwefliger Säure, aber unter Entwicklung eines lebhaften Stromes von Kohlensäure.

Mit der neuen Auffassung der Base erscheint denn auch der Proceß, in welchem dieselbe ursprünglich aufgefunden wurde, nämlich die Behandlung des Diphenylsulfocarbamids mit Kupfer, in einem andern Lichte. Derselbe muß einfach als ein Destructionsproceß aufgefaßt werden, indem sich das anwesende Kupfer des Schwefels bemächtigt; neben anderen Producten tritt die Base auf, deren Quantität der im Anfange dieser Note gegebenen Gleichung bei weitem nicht entspricht.

Erhitzt man in der That Diphenylsulfocarbamid auch ohne allen Zusatz einige Stunden lang auf 150—160°, so erhält man eine durchsichtige harzartige Masse, welche ohne alles krystallinische Gefüge erstarrt. Destillirt man dieses Product mit Wasser, so entweichen Anilin und Phenylsenfö, welche sich in der Vorlage rasch zu Sulfocarbamilid vereinigen. Der Rückstand mit Salzsäure behandelt, zeigt sich als ein Gemenge von unzersetztem Sulfocarbamid mit triphenylirtem Triamin. Man erhält auf diese Weise eine ganz erträgliche Ausbeute.

Est ist kaum nöthig, auf die zahllosen Verbindungen hinzuweisen, welche mit der geeigneten Verwerthung der im Vorhergehenden erschlossenen neuen Reaction zu Tage treten. Der geschwefelte Diphenylharnstoff könnte statt mit Anilin mit Toluidin und mit Xylidin behandelt werden, oder aber man könnte die drei genannten Basen auf die geschwefelten Harnstoffe der Toly- und Xylidylgruppe einwirken lassen; in jedem Fall würde ein Triamin entstehen, dessen Zusammensetzung von der Theorie im Voraus bezeichnet wäre.

Einige der hier angedeuteten Versuche habe ich in der That schon angestellt. Diphenylharnstoff wird mit Leichtigkeit durch Bleioxyd in Gegenwart von Toluidin entschwefelt. Es bildet sich eine sehr schöne Base, welche in ihrem Verhalten der triphenylirten Verbindung sehr nahe steht. Dieses aus Anilin und Toluidin aufgebaute, in schönen vollkommen farblosen Nadeln krystallisirende Triamin beansprucht ein flüchtiges Interesse, da ihm die Theorie genau die Zusammensetzung des Rosanilins

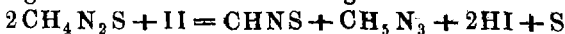


zuertheilt.

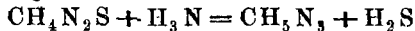
Auch durch Behandlung des ditoluyilirten Schwefelharnstoffs mit Monaminen werden basische Producte gebildet. Bei der Einwirkung des Toluidins entsteht das von den HH. Merz und Weith bereits beobachtete „Tricarbohexatoluidid“, welches jetzt als ein tritoluyilirtes Triamin aufzufassen ist.

Schliesslich liegt der Gedanke nahe, diese auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen gesammelten Erfahrungen in der Methyl-Aethyl-, sowie in der Allylreihe zu verwerthen, und es scheinen sich für diesen Zweck ganz besonders die zahlreichen neuen geschwefelten Harnstoffe der niederen Reihen, deren Darstellung und Eigenschaften ich der Gesellschaft in früheren Mittheilungen dargelegt habe, sowie das längst bekannte Thiosinnamin zu empfehlen.

Man wird in diesen Versuchen, welche ich nach den Ferien wieder aufzunehmen denke, möglicher Weise auf die mehr oder weniger bekannten methylirten und äthylirten Guanidine stoßen. Verliefe die Reaction bei diesen einfacheren Verbindungen wie bei den aromatischen, so würde die Umbildung des normalen geschwefelten Harnstoffs bei der Entschwefelung mit Jod nach der Gleichung:



bei der Behandlung mit Ammoniak nach der Gleichung:



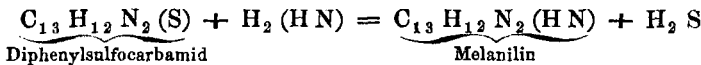
erfolgen. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß sich bei geeigneter Handhabung dieser Reactionen Guanidin oder wenigstens ein Körper von derselben Zusammensetzung bilden werde.

Noch ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Reinhold Bensemänn für die treffliche Hülfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der in dieser und der vorhergehenden Note beschriebenen Versuche geleistet hat.

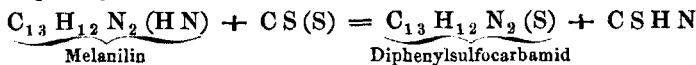
Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, habe ich noch einen Versuch angestellt, der Erwähnung verdient. Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, daß die in schönen, abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base, welche sich in dieser Reaction bildet, durch die Formel



dargestellt wird, also mit dem Melanilin entweder isomer oder identisch ist. Die Bildung erfolgt somit genau im Sinne der bereits beobachteten Reactionen, beansprucht aber in diesem Falle ein erhöhtes Interesse, weil sich in ihr das eigentliche Wesen des Processes mit besonderer Klarheit spiegelt. In einfachster Form gefaßt, bietet die Reaction, um die es sich handelt, ein Mittel, um Schwefel aus einem Molecul abzuspalten und durch den secundären Rest des Ammoniaks zu ersetzen.



Die umgekehrte Reaction, nämlich die Substitution des Schwefels an die Stelle des secundären Ammoniakrestes ist mir bereits vor einigen Jahren gelungen, als ich das Melanilin mit Schwefelkohlenstoff behandelte und unter Austreten von Schwefelcyanwasserstoffsäure sich in Diphenylsulfocarbamid verwandeln sah.



163. S. M. Jörgensen: Ueber einige Superjodide.

(Aus dem polytechnischen Laboratorium zu Copenhagen.)

Im Nachstehenden sind die Hauptresultate einer größeren Arbeit, die im Verlauf kurzer Zeit veröffentlicht werden soll, zusammengestellt.

Von Opiumbasen habe ich das Morphin, das Codein, das Papaverin, das Narcein und das Narcotin untersucht.

Durch Fällung einer neutralen oder sauren Lösung von den salzsauren Salzen dieser Alkaloide, mit Jod in Jodkalium gelöst, werden Superjodide gebildet, die in krystallinischer Form erhalten werden können, jedoch unter Bedingungen, die fast für jedes Alkaloid verschieden sind.