

217. E. Steinauer: Ueber das Bromalhydrat und seine Wirkung auf den thierischen Organismus.

(Vorgetragen von Hrn. O. Liebreich.)

Angeregt durch die Untersuchungen über das Chloralhydrat im chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts habe ich das von Löwig entdeckte Bromalhydrat darzustellen versucht. Da die Löwig'sche Methode eine, für physiologische Versuche, zu geringe Ausbeute gewährt, wurde dieselbe in soweit modificirt, dass dem Alkohol Brom durch einen Kohlensäurestrom continuirlich zugeführt wurde. Die auf diese Weise gewonnenen centimeterlangen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass die Wirkung durch wiederholte Reinigung in bedeutender Weise sich änderte.

Es liess sich erwarten, dass das in den Organismus eingeführte Bromalhydrat sich zuerst in Bromoform und Ameisensäure zerlegen würde und dass demgemäss eine dem Bromoform analoge Wirkung zur Geltung kommen würde. Die Voraussetzungen wurden im Wesentlichen bestätigt. Bromoform zeigt eine dem Chloroform ähnliche, aber mehr allmählig erfolgende Narkose.

Kaninchen, denen Bromalhydrat in Dosen von 0,06 – 0,17 unter die Haut gespritzt wurde, zeigten ein ziemlich langes Reizstadium und eine darauf folgende sehr ausgesprochene Anästhesie, während die Hypnose nicht sehr deutlich ausgesprochen war. Eine ausführliche Veröffentlichung über diesen Gegenstand wird demnächst folgen.

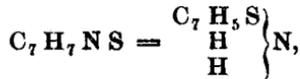
218. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Jods auf das Thiobenzamid.

Das Studium der Umsetzung des Diphenylsulfocarbamids unter dem Einflusse des Jods, über welche ich der chemischen Gesellschaft in einer früheren Sitzung*) Mittheilung gemacht habe, ist Veranlassung gewesen, einige andere Schwefelverbindungen nach derselben Richtung hin zu erforschen. Im Allgemeinen sind diese Untersuchungen nicht so ergiebig ausgefallen, als ich wohl gehofft hatte; sie haben gleichwohl zu einigen Beobachtungen geführt, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

Wird ein Schwefelwasserstoffstrom in eine ammoniakalische Alkohollösung von Benzotrinitril geleitet, so scheiden sich bekanntlich nach Verlauf einiger Stunden schöne gelbe Nadeln, das von Hrn. Cahours

*) Hofmann, Berichte 1869, 452.

entdeckte Thiobenzamid

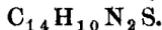


aus der Flüssigkeit ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten werden.

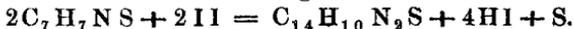
Versetzt man eine kaltgesättigte Lösung dieses Körpers in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung, so wird letztere alsbald unter Ausscheidung von Schwefel entfärbt. Hat man mit dem Zusatz von Jodlösung fortgefahren, bis sich selbst nach kurzem Aufkochen freies Jod durch Stärkekleister nachweisen lässt, so erstarrt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit beim Eingiessen von Wasser zu einem Brei weisser verfilzter Nadeln, welche sich durch Waschen mit kaltem Wasser rasch von anhängender Jodwasserstoffsäure befreien lassen.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man den Körper völlig rein. In diesem Zustande stellt er lange, glänzende, schneeweisse Nadeln dar, welche bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung destilliren. Auch in Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Verbindung auf. Ich habe diesen schönen Körper Anfangs für schwefelfrei gehalten. Man kann die alkoholische Lösung desselben stundenlang in Gegenwart fixer Alkalien mit einem Bleisalze zum Sieden erhitzen, ohne dass sich Bleisulfid bildet. Erst nach mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge tritt der Schwefel in der Form von Natriumsulfid und, wie es scheint, Natriumhyposulfid aus. Auch beim Kochen mit Salpetersäure von mässiger Concentration bleibt der Schwefelgehalt des Körpers unoxydirt. Die Schwefelbestimmung bietet aber keine Schwierigkeiten, wenn man den Dampf der Verbindung über ein glühendes Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat leitet.

Die sorgfältige Analyse der neuen Krystalle führte zu der Formel:



Sie sind mithin aus 2 Moleculen des Thioamids entstanden, von denen sich 1 Atom Schwefel und 4 Atome Wasserstoff, letztere in der Form von Jodwasserstoffsäure getrennt haben.



Wie das Jod wirkt auch das Chlor, das Brom und mässig verdünnte Salpetersäure auf das Thiobenzamid; indessen sind diese Agentien für die Darstellung der neuen Verbindung nicht zu empfehlen, weil ihre Wirkung leicht zu weit geht, die Bildung chlorirter, bromirter und nitrirter Producte veranlassend, welche sich der normalen Verbindung beimischen. In der That hat bereits Hr. Richard Dunklenberg, der sich während des verflossenen Sommers im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit dem Studium des Thiobenzamids beschäftigte, den neuen schwefelhaltigen Körper in Händen gehabt,

allein da er sich zur Darstellung des Broms bediente, so wurde der Körper minder rein erhalten, und die Interpretation der Reaction wollte damals nicht gelingen.

Was nun die Constitution des neuen Körper anlangt, so kann man sich denselben als aus 2 Mol. Benzotrinitril bestehend denken, welche durch den Schwefel zusammengehalten werden. Es lassen sich über die Anordnung der Atome in dem Molecule verschiedene Ansichten aufstellen; wahrscheinlich hängen die ausserhalb der Phenylgruppen befindlichen Kohlenstoffatome durch den Schwefel zusammen, diese Kohlenstoffatome sind mit den Stickstoffatomen doppelt verkettet, und es findet schliesslich auch Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen statt. Letztere Auffassung wird durch das weiter unten anzuführende Verhalten der Krystalle unter dem Einfluss des Wasserstoffs *in condicione nascendi* bekräftigt. Ich will aber auf diese Frage hier nicht näher eingehen, da mir die beabsichtigte Verwerthung der beschriebenen Reaction in einigen anderen Reihen weitere experimentale Grundlagen für eine gewinnverheissende Erörterung der Frage zu liefern verspricht. Aus demselben Grunde unterlasse ich es auch schon jetzt für die schwefelhaltige Verbindung einen Namen vorzuschlagen.

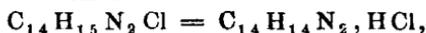
Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität der neuen Verbindung. Man kann sie mit Chlorwasserstoffsäure, mit verdünnter Schwefelsäure, ja mit mässig concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre längere Zeit bis auf 150° erhitzen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen auf; Wasserzusatz scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Etwas leichter zersetzt sich die Verbindung durch die Alkalien, obwohl auch hier, wie bereits bemerkt, tagelanges Kochen nothwendig ist. Unter äusserst langsamer Ammoniakentwicklung wird Benzoësäure zurückgebildet. Offenbar trennt sich in diesem Falle von dem Molecule zunächst der Schwefel, welcher von dem Alkali in bekannter Weise gelöst wird; das sich gleichzeitig abspaltende Benzotrinitril liefert Ammoniak und Benzoësäure. Ich habe die hier auftretende Säure, welche sich schon an der Schwerlöslichkeit des gebildeten Natronsalzes als Benzoësäure zu erkennen giebt, überdiess durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie durch die Analyse des Silbersalzes identificirt.

Eine ganz interessante Umwandlung erfährt der Schwefelkörper durch die Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascendi*. Ich habe bereits früher*) darauf aufmerksam gemacht, wie viel leichter die Thioamide in die entsprechenden Aminbasen übergehen als die Nitrile. Diese Erfahrung hat sich auch wieder bei dem neuen Körper bewahrheitet. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit

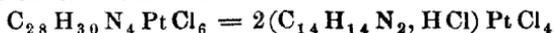
*) Hofmann, Berichte 1868 S. 100.

Zink und Salzsäure, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff in Strömen. Nach 10 bis 12 Stunden erkennt man aus dem Umstande, dass Zusatz von Wasser zu der Alkohollösung keine Fällung mehr bewirkt, die vollendete Zersetzung der schwefelhaltigen Verbindung. Sammlung und Reindarstellung des neugebildeten Productes gelingt leicht auf dem schon zum Oefieren eingehaltenen Wege. Zusatz von Alkali, bis der anfangs gebildete Niederschlag von Zinkhydroxyd sich gelöst hat, liefert die Base in einer obenauf schwimmenden Alkoholschicht. Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende, freies Alkali enthaltende Base wird in Aether aufgenommen und demselben mit Chlorwasserstoffsäure entzogen, wobei eine kleine Menge unerquicklichen braunen Harzes im Aether gelöst bleibt. Die salzsaure Lösung liefert beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein zunächst ölförmig sich ausscheidendes Chlorhydrat, welches in kurzer Frist zu unvollkommen ausgebildeten Krystallen erstarrt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Ammoniak, so scheiden sich alsbald ölartige Tropfen aus, welche zu Boden sinken und am nächsten Morgen krystallinisch erstarrt sind. Die über der krystallinisch gewordenen Base stehende Flüssigkeit ist mit irisirenden Blättchen erfüllt.

Die Analyse des durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten salzsauren Salzes, welches sich ohne Veränderung bei 100° trocken lässt, führt zu der Formel:

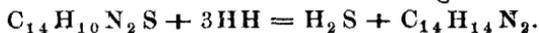


welche durch die Untersuchung eines krystallinischen, ebenfalls bei 100° getrockneten Platinsalzes



in unzweideutiger Weise bestätigt wird.

Es sind also bei der Bildung der hier vorliegenden Base 4 Atome Wasserstoff an die Stelle von 1 Atom Schwefel getreten:

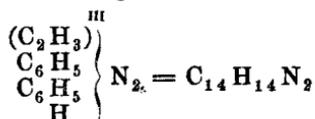


Lässt man die oben angedeutete Auffassung des Schwefelkörpers gelten, so würde bei der Einwirkung des Wasserstoffs die Schwefelverkettung zwischen den Kohlenstoffatomen gelöst und durch gleichzeitige Lockerung des Bandes zwischen diesen Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an ein jedes der Kohlenstoffatome ermöglicht; die beiden Stickstoffatome würden alsdann doppelt verkettet werden. Dass dieselben in der That sehr kräftig gebunden sind, dafür spricht jedenfalls der Umstand, dass sich die neue Base auch unter dem fortgesetzten Einflusse des Wasserstoffs nicht weiter verändert. Ich hatte in der That gehofft, dieselbe durch andauernde Behandlung mit Wasserstoff *in condicione nascendi* unter Aufnahme weiterer vier Wasserstoffatome in Benzylamin zerfallen zu sehen:



Bisher hat mir indessen diese Ueberführung, die ich auch jetzt noch keineswegs für unmöglich halte, nicht gelingen wollen, obwohl ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure mehrere Tage lang fortgesetzt habe.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die hier beschriebene Base, für welche ich, so lange ihre Constitution nicht näher ermittelt ist, einen Namen vorzuschlagen ebenfalls unterlasse, mit einem früher von mir*) aufgefundenen Körper isomer ist. Das durch Behandlung mit Phosphorchlorid aus 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Anilin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildete Aethenyldiphenyldiamin:



hat nicht nur dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Moleculargewicht, sondern ist auch wie die aus dem Schwefelkörper entstehende Base einsäurig. Es bedarf aber kaum mehr als einer cursorigen Vergleichung beider Substanzen um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass hier in der That nur Isomerie nicht Identität stattfindet. Die Krystallformen der beiden Basen sowohl, als auch ihrer Salze, weichen wesentlich von einander ab. Ausser den schon genannten Salzen habe ich namentlich auch noch das, obwohl nur schwierig, in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Nitrat der neuen Base mit dem schönen salpetersauren Salze der alten verglichen. Das Aethenyldiphenyldiamin ist vollkommen neutral, während die unbenannte Base in alkoholischer Lösung eine deutlich ausgesprochene alkalische Reaction zeigt. Auch die Schmelzpunkte der beiden Basen liegen weit auseinander; die alte schmilzt bei 137°, die neue schon bei 71°. Schliesslich kann das Verhalten der beiden Körper zu concentrirter Schwefelsäure keinen Zweifel über ihre vollkommene Verschiedenheit lassen; das Aethenyldiphenyldiamin verwandelt sich in diesem Falle ohne Schwärzung in Sulphanilsäure und Essigsäure; die von dem Thiobenzamid abstammende Base wird unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt.

Hrn. K. Sarnow bin ich für werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche verbunden.

*) Hofmann, Monatsberichte der Berliner Akademie 1865, 649.