

218. A. W. Hofmann: Beobachtungen vermischten Inhalts.

(Aus dem Berl. Universitätslaboratorium LXI; vorgelegt vom Verfasser.)

1) Zur Kenntniss des Aldehydgrüns.

Die Aufschlüsse, welche die mit Hrn. Ch. Girard gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung*) über die Natur des Jodgrüns gegeben hatte, mussten den Wunsch rege machen, auch die Zusammensetzung des Aldehydgrüns zu ermitteln. Durch die Güte des Hrn. Dr. H. Buff in Crefeld war ich im Besitz einer grösseren Menge dieses merkwürdigen Körpers, und habe mich in den letzten Monaten vielfach bemüht, die Zusammensetzung desselben festzustellen.

Das breiartige Rohproduct enthält noch Natriumsulfat und Natriumacetat; durch Waschen mit warmem Wasser wurde es von diesen beiden, sowie allen übrigen Mineralbestandtheilen befreit, so dass eine Probe auf dem Platinblech verbrannt keinen feuerbeständigen Rückstand hinterliess. Es sind viele Versuche angestellt worden, die so gereinigte Substanz zu krystallisiren oder in eine krystallisirte Verbindung überzuführen, alle ohne Erfolg. Es blieb nichts anderes übrig, als das ausgewaschene Grün in Alkohol zu lösen und die Lösung mit Aether zu fällen. Diese Operation wurde zur Sicherung eines möglichst reinen Präparates mehrfach wiederholt. Die schön grüne amorphe Substanz erwies sich schwefelhaltig; *in vacuo* getrocknet lieferte sie folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohle	63.71	63.61	63.89
Wasserstoff . .	6.83	6.67	6.43
Schwefel	14.99	14.66	14.85

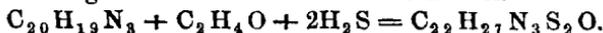
Diesen Procenten entspricht sehr nahe die Formel



welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie	
C_{27}	264	63.93
H_{27}	27	6.54
N_3	42	10.17
S_2	64	15.49
O	16	3.87
	413	100.00

Man könnte sich das Aldehydgrün gebildet denken durch das Zusammentreten von 1 Mol. Rosanilin, 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Schwefelwasserstoff, welche bei der Darstellung — Einwirkung von Aldehyd auf ein Rosanilinsalz in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium — möglicherweise zusammentreffen können



*) Hofmann und Girard, diese Berichte Jahrg. II. 446.

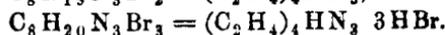
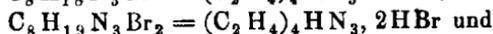
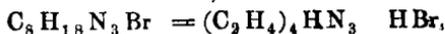
Ich bin indessen weit entfernt, die angeführte Formel als den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung des Aldehydgrüns zu betrachten. Weder in der Bildungsweise noch in den Metamorphosen dieses Körpers habe ich bisher die nöthigen Garantien für die Richtigkeit der gegebenen Formel finden können, und ich würde diese unfertigen Resultate nicht veröffentlicht haben, wenn nicht die Zeitverhältnisse mich wahrscheinlich während einer längeren Periode verhindern werden, diese Untersuchung weiter zu verfolgen.

Schliesslich mag nur noch die Richtung angedeutet werden, in welcher ich den Schlüssel zur Erkenntniss des Aldehydgrüns zu finden hoffe. Die Rosanilinsalze werden auch ohne Gegenwart von Aldehyd durch Behandlung mit Natriumhyposulfit in eine schwefelhaltige Substanz umgewandelt, deren offenbar weit einfachere Zusammensetzung — so darf man annehmen — sich dem Versuche zugänglicher erweisen wird. Auf die Kenntniss analoger Vorgänge gestützt, wird man alsdann leichter die bei der Analyse des Aldehydgrüns aufgefundenen Zahlen richtig interpretiren können.

2) Zur Geschichte der Aethylenbasen.

Behufs der Darstellung einer grösseren Menge Aethylendiamins, dessen ich für das Studium des Cyanäthylens und des Aethylsenföls bedurfte, waren mehrere Kilogramme Bromäthylen mit alkoholischem Ammoniak gemischt stehen geblieben. Nach Verlauf einiger Monate hatten sich aus dieser Mischung reichliche Mengen einer weissen Substanz abgesetzt, welche, von der Flüssigkeit getrennt, sich bei der Behandlung mit Wasser als ein Gemenge von Bromammonium mit einem amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslichen Körper erwies. Bei erneuten Operationen wurde die sonderbare Substanz stets wiedererhalten, zumal, wenn das Bromäthylen im Ueberschusse angewendet wurde. Der Analyse stellten sich ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen, da sich der Körper nicht reinigen liess und bei verschiedenen Versuchen Producte von ähnlicher Beschaffenheit, aber verschiedener Zusammensetzung entstanden.

Durch vielfach wiederholte Analysen zahlreicher Producte verschiedener Darstellungen, wurden diese eigenthümlichen Substanzen als Verbindungen eines und desselben Aethylenderivats des Ammoniaks mit mehr oder weniger Bromwasserstoffsäure erkannt. Nach den bis jetzt angestellten Versuchen lassen sie sich betrachten als die bromwasserstoffsauren Salze eines Tetraaethylentriamins, welche 1, 2 oder 3 Mol. Bromwasserstoffsäure enthalten, nämlich

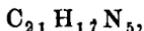


Durch längere Digestion mit Ammoniak lässt sich die Bromwasserstoffsäure entfernen, indem entsprechende Hydroxylverbindungen entstehen, welche eben so wenig krystallinisch und löslich sind als die Salze. Aus den Hydroxylverbindungen lassen sich die übrigen Salze dieser merkwürdigen Base erhalten.

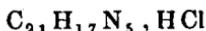
Die obenangegebenen Formeln drücken nur die einfachsten Atomverhältnisse aus. Man kann aber kaum bezweifeln, dass diese Salze weit entfernt sind, Triaminsalze zu sein, dass sie sich im Gegentheil als Salze von Polyaminen der höchsten Ordnung erweisen werden.

3) Ueber die Einwirkung des Cyans auf das Anilin.

Neben dem Cyananilin, dem Hauptproducte dieser Reaction, bildet sich, wie ich bereits vor 22 Jahren gefunden habe *), eine rothe krystallinische Materie, welche ich in letzter Zeit einer eingehenden Prüfung unterworfen habe. In geeigneter Weise gereinigt lieferte dieses Pulver schöne morgenrothe, violetschillernde Krystalle einer wohl krystallisirten einsäurigen Base von der Formel

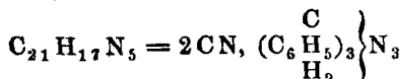


welche sowohl für sich als auch in Form eines in Nadeln krystallisirten chlorwasserstoffsauren Salzes



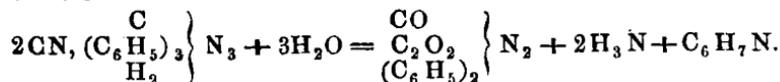
analysirt worden ist.

Man kann annehmen, dass dieser Körper ein durch Cyananlage- rung verändertes Triphenylguanidin sei, und in diesem Sinne die Base durch die Formel

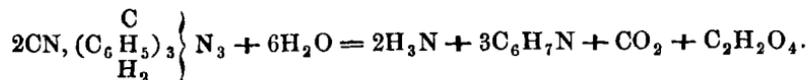


darstellen.

Uebereinstimmend mit dieser Auffassung sind die Umbildungen der Base. Längere Zeit mit verdünntem Alkohol erhitzt (am besten unter Druck geht sie unter Ammoniak- und Anilinabspaltung in Diphenylparabansäure über



Kocht man die alkoholische Lösung der Base längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt auch die Diphenylparabansäure, und man erhält schliesslich nur Ammoniak, Anilin, Kohlensäure und Oxalsäure

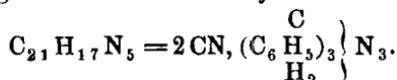


*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVI, 127.

4) Einwirkung des Cyans auf das Triphenylguanidin.

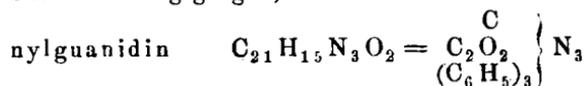
Nachdem die Zusammensetzung der in dem vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Verbindung festgestellt worden war, lag der Gedanke nahe, die Darstellung derselben durch die Einwirkung des Cyans auf das Triphenylguanidin zu versuchen.

Eine alkoholische Lösung des triphenylirten Guanidins absorbiert in der That reichliche Mengen von Cyangas, und nach längerem Stehen setzt die gesättigte Lösung gelblich weisse Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie der neben dem Cyananilin entstehende, nämlich

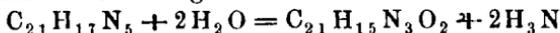


Und nicht nur in der Zusammensetzung stimmt er mit diesem Nebenproducte, auch in seiner Constitution muss er demselben sehr nahe stehen. Nichtsdestoweniger genügt eine einfache Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen, um zu zeigen, dass hier nur Isomerie, nicht Identität statt hat. Hinsichtlich der Farbe, Krystallform und Löslichkeit geben sich die grössten Unterschiede zu erkennen, besonders scharf aber zeigt sich die Verschiedenheit im Verhalten zu den Säuren.

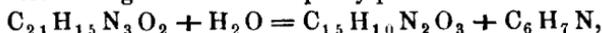
Der aus dem Triphenylguanidin entstehende Cyankörper nimmt in Berührung mit Salzsäure eine tiefe gelbrothe Farbe an, offenbar in Folge der Bildung eines Salzes; allein vergeblich bemüht man sich, dieses Salz zu fixiren. Schon nach einigen Augenblicken ist der rothe Körper unter Ammoniakabspaltung in eine schön krystallisirte gelbe Substanz übergegangen, welche nichts anderes als Oxalyltriphe-



ist und nach der Gleichung



entsteht. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht liefert dieses Product unter Ausscheidung von Anilin Diphenylparabansäure



welche letztere schliesslich in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt.

Man sieht auch die Zersetzungsproducte der beiden Isomeren sind dieselben, die Erscheinungen aber, unter denen sie sich bilden, charakterisiren nicht minder die Verschiedenheit beider Substanzen.

Erwägt man, wie leicht die beiden isomeren Dicyanverbindungen des Triphenylguanidins, sowie auch nach meinen früheren Untersuchungen *) des Diphenylguanidins in Diphenylparabansäure übergehen,

*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI. 275 und Monatsber. der Berl. Akad. 1870. 171.

so liegt der Gedanke nahe, die Bildung der normalen Parabansäure durch Behandlung des normalen Guanidins mit Cyan anzustreben. Diese Aufgabe verfolgende Versuche werden im Augenblick im hiesigen Laboratorium angestellt.

5) Ueber eine neue Classe von Cyansäureäthern.

Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass sich die gewöhnlichen Cyansäureäther bei der Berührung mit Triäthylphosphin polymerisiren*). Diese Beobachtung wurde zunächst beim Phenylcyanat angestellt. Ich sprach damals die aus dem Phenylcyanat entstehende schön krystallirte Verbindung als Phenylcyanurat an. Diese Annahme schien vollkommen berechtigt, da die starre Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie das flüssige Cyanat besitzt, von letzterem aber in ihren Eigenschaften zumal aber durch einen ungleichen höheren Siedepunkt abweicht. Seitdem bin ich den phenylirten Cyanursäureverbindungen auf anderen Wegen begegnet dem Phenylcyanurat unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins**), dem Isocyanurat bei der Untersuchung der Einwirkung des Cyanchlorids auf Phenol***). Die Entdeckung einer einfachen Methode, das Phenylcyanat aus dem Phenylurethan darzustellen†), war mir deshalb von besonderem Werthe, weil sie mir die Entscheidung der Frage erlaubte, ob das durch Polymerisation aus dem Cyanat entstehende Product mit einem der auf andere Weise gewonnenen Cyanurate identisch sei.

Einer eingehenden Prüfung des mittelst Phosphorbase aus dem Phenylcyanat erhaltenen Körpers hat mich nun gelehrt, dass diese Substanz weder mit dem Phenylcyanurat noch mit dem Phenylisocyanurat identisch ist. Der Schmelzpunkt, des aus dem Triphenylmelamin entstehenden Cyanurats liegt bei 260, der des dem Phenol entstammenden Isocyanurats bei 224; die durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 175⁰. Auch in ihren übrigen Eigenschaften weicht diese Verbindung von den bereits bekannten Cyanuraten ab.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie diejenigen, welche man bei der Einwirkung der Phosphorbase auf das Phenylcyanat beobachtet, zeigen sich bei der Behandlung des Aethyl- und Methylcyanats mit dem Phosphorkörper. Das Aethylcyanat geht unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei der Temperatur des siedenden Wassers unter Druck in eine zähe Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Methylcyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 57.

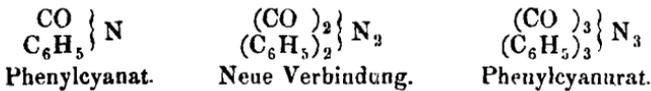
**) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 268.

***) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 278.

†) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 653.

augenblicklich und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine schöne Krystallmasse. Die unter Mitwirkung der Wärme aus dem Aethylcyanat entstehende Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 95° , ist also wohl mit dem bekannten Aethylcyanurat identisch. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Methylcyanurats liegt bei 175° ; das erst jüngst von mir entdeckte Methylisocyanurat schmilzt bei 132° ; die neue durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 98° .

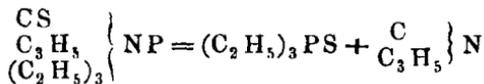
Die neuen Isomeren der Cyansäure- und Cyanursäureäther liefern, zumal in der aromatischen Reihe, interessante Umbildungen, welche ich eingehend zu untersuchen gedenke. Schon jetzt aber mag es mir gestattet sein, die Ansicht auszusprechen, dass die neu entdeckten Verbindungen in der Mitte zwischen den Cyansäure- und Cyanursäureäthern liegen



Weitere Untersuchungen müssen feststellen, ob diese Auffassung die richtige ist.

6) Neue Bildungsweise der Isonitrile.

Die merkwürdige Umwandlung, welche die Cyansäure-Aether durch die Einwirkung des Triäthylphosphins erleiden, liess es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten der Phosphorbase auch gegen die Senföle von Neuem zu studiren. Schon früher habe ich gezeigt, dass das Senföl *par excellence*, sowie das Phenylsenföl*), 1 Mol. Triäthylphosphin fixiren, indem substituirte Harnstoffe entstehen, welche gleichzeitig Stickstoff und Phosphor enthalten. In der citirten Abhandlung findet sich bereits die Angabe, dass sich diese Harnstoffe bei höherer Temperatur in Triäthylphosphinsulfid und flüssige Körper von durchdringend unangenehmem Charakter verwandeln, deren Natur damals unergründet blieb. Bei einer Wiederholung dieser Versuche ergab es sich, dass als complementäres Product des Triäthylphosphinsulfids das Isonitril der Reihe auftritt



Auch die seit jener Zeit entdeckten Senföle der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe zeigen ein vollkommen analoges Verhalten. Beim Zusammentreffen von Phosphorbase mit den genannten Senfölen wird Wärme frei, der Geruch verschwindet offenbar in Folge der Bildung von den genannten Harnstoffen analogen Phosphor-Stickstoffverbindungen. Wird nunmehr die Mischung unter Druck erhitzt, so schei-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 57.

den sich beim Erkalten die prachvollen Krystalle des Triäthylphosphin-sulfids ab, während sich gleichzeitig das Isonitril der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe durch ihren furchtbaren Geruch zu erkennen geben.

7) Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine.

Zur Unterscheidung der drei Klassen substituierter Ammoniakke ist man bisher fast nur auf eine Methode hingewiesen gewesen, welche sich aus meinen Untersuchungen über die Darstellung der Alkohol-Derivate des Ammoniaks*) ergeben hat. Dieses seither vielfach, besonders bei der Erforschung der Pflanzenbasen angewendete Verfahren besteht in der Feststellung der Anzahl von Methyl- oder Aethylgruppen, welche das in Frage stehende Amin zu fixiren im Stande ist, insofern die Aufnahme einer Methylgruppe das tertiäre, die zweier das secundäre, die dreier Methylgruppen endlich das primäre Amin charakterisirt.

Diese Methode liefert, wo immer man es mit nur einigermassen wohl definirten basischen Ammoniakderivaten zu thun hat, vollkommen zuverlässige Resultate. Sie hat aber den Nachtheil, dass man stets mit grösseren Mengen arbeiten muss, und schliesslich einer quantitativen Analyse bedarf, die sich allerdings in den meisten Fällen auf eine einfache Platinbestimmung beschränkt.

Ich habe mich, zur Erreichung desselben Zieles, in letzter Zeit zum Oeffteren einer einfachen qualitativen Methode bedient, welche sich auf die bei der Untersuchung der Isonitrile und der Senföle gesammelten Erfahrungen gründet.

Nach den bereits veröffentlichten Resultaten, welche durch vielfache Versuche in jüngster Zeit allgemeine Bestätigung gefunden haben, sind es nur die primären Amine, welche mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge Isonitrile zu liefern im Stande sind. Da diese Reaction von ausserordentlicher Empfindlichkeit ist, und der Geruch des Isonitrils, obwohl je nach der Natur der Kohlenstoffgruppe, welche die Base enthält, verschieden, dennoch ein ganz unverkennbarer ist, so kann man alsbald ohne die geringste Schwierigkeit entscheiden, ob man es mit einer primären Base zu thun hat.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so braucht man nicht mehr als einige Centigramme der Base in Alkohol zu lösen, die Lösung in einer Proberöhre mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu vermischen und alsdann nach Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelinde zu erwärmen; alsbald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit, die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.

Ist bei dem Versuche mit alkoholischem Kali und Chloroform der

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 159.

eharakteristische Geruch eines Isonitrils nicht aufgetreten, so hat man jetzt noch die Frage zu beantworten, ob das zu untersuchende Amin ein secundäres oder ein tertiäres ist. Hier wird die Senfölbildung mit grossem Vortheil verworhet. Durch Versuche ist festgestellt, dass sowohl die primären als auch die secundären Amine Senföle liefern*). Man hat also, um die Gegenwart einer secundären Base zu erkennen, nur noch festzustellen, ob das untersuchte Amin sich in ein Senföl verwandeln lässt. Die Senföle besitzen gleichfalls, je nach der Reihe, in der man arbeitet, einen verschiedenen Geruch, allein der allgemeine Charakter des Geruchs und zumal die heftige Einwirkung auf die Schleimhaut der Nase sind allen Senfölen gemeinschaftlich. Man wird daher diesen Geruch unter allen Umständen leicht erkennen.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so löst man einige Centigramme der Base in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff, und verdampft einen Theil des Alkohols. Alsdann erhitzt man die rückständige Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsaure Base enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Augenblicklich entsteht, falls eine primäre oder secundäre Base vorliegt, der heftige Geruch des Senföls der Reihe.

Leider ist diese Reaction, welche an Präcision und Schnelligkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt, doch nicht eine ganz allgemeine.

Der Nachweis, ob man es mit einer primären Base zu thun hat, gelingt in allen Fällen, ganz einerlei, ob man in der fetten oder aromatischen Reihe arbeitet, oder Körper untersucht, die beiden Reihen angehören. Nicht so, wenn es sich um eine secundäre Base handelt. In diesem Falle tritt die Senfölbildung unter den angegebenen Bedingungen nur dann ein, wenn das Amin entweder ein Glied der fetten Reihe oder aber ein Mischling ist, in welchem sich die Amidirung in der fetten Hälfte der Verbindung vollendet hat**).

Würde bei der Untersuchung einer aromatischen Verbindung die Senfölbildung ausbleiben, so müsste man zur Entscheidung der Frage, ob ein secundäres oder ein tertiäres Amin vorliegt, auf die alte Methode, Behandlung mit Jodmethyl etc., zurückfallen. Wäre andererseits Senfölbildung eingetreten, so hätte mau nicht nur die Substitutionsstufe desamins ermittelt, sondern auch gleichzeitig eine bestimmte Auffassung über die Stellung des Ammoniakfragments gewonnen.

*) Hofmann, diese Berichte I, 171.

**) Hofmann, diese Berichte Jahrg. I. 201.

8) Reaction auf Chloroform.

Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, zumal in Gegenwart anderer, dem Chloroform nahestehender Verbindungen, deren Eigenschaften denen des Chloroforms gleichen, so kann man sich mit grossem Vortheil seines Verhaltens zu den Monaminen in Gegenwart von Alkohol und Natriumhydrat bedienen. Der Geruch des entstehenden Isonitrils ist ein unfehlbares Merkmal der Anwesenheit des Chloroforms.

Man stellt den Versuch einfach in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin — jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, leistet denselben Dienst — und alkoholischem Natriumhydrat eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen heftige Reaction unter Entwicklung des charakteristisch riechenden Isonitrils.

Ich habe eine grosse Anzahl von dem Chloroform ähnlichen Körpern der angeführten Reaction unterworfen — aber keinen gefunden, welcher im Stande war, Körper von dem eigenthümlichen Geruch der Isonitrile zu entwickeln.

Es versteht sich von selbst, dass Bromoform und Jodoform genau dasselbe Verhalten zeigen wie Chloroform; auch beobachtet man die Reaction mit sämmtlichen, bei Einwirkung des Alkalis, Chloroform, Bromoform und Jodoform liefernden Körpern. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Chloral in Anilin mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich sofort mit grosser Heftigkeit der Dampf des Isonitrils.

In neuester Zeit hat man für anästhetische Zwecke statt des Chloroforms das Chloräthyliden vorgeschlagen. Beide Substanzen sind sowohl hinsichtlich des Geruchs, als auch hinsichtlich der Siedepunkte (Chloroform 61° , Chloräthyliden 60°) nur schwierig von einander zu unterscheiden. Nichts ist aber leichter, als in einem solchen Falle das Chloroform alsbald zu charakterisiren. Das Chloräthyliden liefert mit alkoholischem Natriumhydrat und Anilin kein Isonitril.

Die hier empfohlene Reaction ist so empfindlich, dass sich 1 Th. Chloroform in 5000 bis 6000 Th. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt.

9) Reaction auf Cyanursäure.

Wenn die Cyanursäure als solche und in nur irgend erheblicher Menge vorliegt, so wird man um sie zu erkennen, kaum einen andern Weg einschlagen, als die Säure scharf zu trocknen und alsdann in einer kurzen engen Röhre zu erhitzen. Der Geruch des entwickelten Cyansäuredampfes ist so charakteristisch, dass man über die Gegenwart oder Abwesenheit der Säure nicht leicht im Zweifel bleiben kann.

Hat man es dagegen mit einer Lösung von Cyanursäure zu thun, und ist die Säure in ausserordentlich geringer Menge vorhanden, so

kann man sich mit grossem Vortheil der Schwerlöslichkeit des Natriumcyanurats in heisser concentrirter Natronlauge zur Charakterisirung der Säure bedienen.

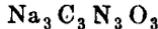
Zu dem Ende wird die Lösung, zweckmässig auf einem Uhrglase, mit concentrirter Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit alsdann einige Augenblicke über einem Spitzbrenner erwärmt. Als bald erscheinen von dem Punkte aus, wo die Flamme aufrifft, prächtige feine Nadeln des cyansauren Salzes, welche, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, beim Erkalten wieder verschwinden.

Ich war begierig, die Zusammensetzung dieses schönen Salzes zu erfahren. Zur Ermittlung desselben wurde eine grössere Menge der Krystalle aus siedender Natronlauge gefällt und noch heiss auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr durch eine Glaskugel geschlossen war. Um das freie Alkali zu entfernen, muss mit Alkohol gewaschen werden, da sich das Salz in Wasser löst; so kommt es, dass der Verbindung leicht eine Spur Natriumcarbonat anhängt.

In dem bei 100° getrockneten Salze wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. 0,392 Grm. Salz lieferten 0,4389 Natriumsulfat = 0.142 Grm. = 36.2 pCt. Natrium.

Das bei der Verbrennung mit Natronkalk erhaltene Ammoniak wurde als Salmiak gesammelt, und in diesem das Chlor volumetrisch bestimmt. Aus dem Chlor berechnet, ergaben sich 21.6 pCt. Stickstoff.

Diese Zahlen zeigen, dass die beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge entstehenden Krystalle, wie zu erwarten war, das trimetallische Salz



darstellen. Dieses Salz enthält 35.4 pCt. Natrium und 21.5 Stickstoff.

10) Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf das Phenylsenföhl.

Beim Durchblättern meiner Tagebücher am Schlusse des Semesters finde ich noch einen Versuch, den ich eigentlich schon in meinen früheren Mittheilungen über die Senföle hätte anführen sollen. Derselbe mag, da ich nicht weiss ob es mir vergönnt sein wird auf diese Untersuchungen zurückzukommen, hier eine Stelle finden.

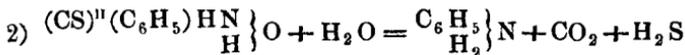
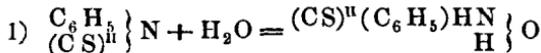
Ich habe bereits gezeigt,*) dass sich das Aethylsenföhl unter dem Einflusse des Wasser in letzter Instanz in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei dem Phenylsenföhl werden genau dieselben Erscheinungen beobachtet. Unter Mitwirkung der Elemente von 2. Mol. Wasser entsteht Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

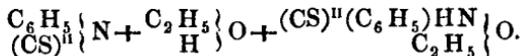
Wahrscheinlich geht indessen, indem zu Anfang der Reaction nur

*) Hofmann, Diese Berichte Jahrg. I, 180.

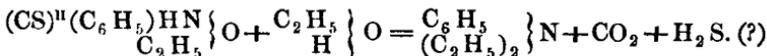
1 Mol. Wasser fixirt wird, dieser Umsetzung die Bildung einer wenig stabilen Sulfo-carbaminsäure voraus, so dass der Process in zwei Phasen verlaufen würde



Lässt man statt des Wassers Alkohol einwirken, so bleibt die Reaction in der That auf halbem Wege stehen, indem sich zunächst halbgeschwefeltes Phenylurethan*) erzeugt

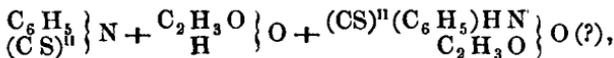


Es bleibt noch zu versuchen, ob sich bei höherer Temperatur das halbgeschwefelte Phenylurethan in Diäthylanilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt,

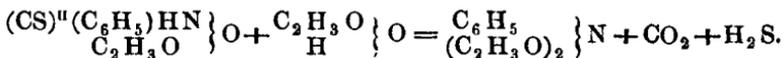


Im Hinblick auf das Verhalten des Phenylsenföls zum Wasser und zum Alkohol schien es von Interesse, auch die Einwirkung der Essigsäure auf das Senföl zu studiren.

Hier konnte wiederum unter Mitwirkung der Elemente von 1 Mol. Essigsäure die Acetylverbindung der Phenylsulfo-carbaminsäure entstehen



welche mit einem zweiten Mol. Essigsäure Phenyl-diacetamid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff liefern musste.



Die Reaction verläuft in der That im Sinne der zweiten Gleichung. Lässt man ein Gemenge von Anilin und Essigsäurehydrat einige Stunden lang unter Druck bei 130–140° auf einander einwirken, so entwickeln sich beim Oeffnen der Röhre Ströme von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit erstarrt beim Ausgießen zu einer prachtvollen Krystallmasse, die man nur einmal aus Weingeist umzukrystallisiren braucht, um sie alsbald im Zustande vollkommener Reinheit zu haben. Das phenylirte Diacetamid gleicht dem Acetanilid in seinen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°. Mit den Alkalien erhitzt liefert das Phenyl-diacetamid, wie zu erwarten war, Anilin und essigsaures Salz.

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. II, 120.

Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinen Assistenten, den HH. K. Sarnow, R. Bensemann und F. Hobrecker, für die ebenso unermüdliche wie umsichtige Hülfe zu danken, welche sie mir, wie bei so vielen anderen Gelegenheiten, auch bei Feststellung der im Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen haben leisten wollen.

219. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Phenylxanthogenamids.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXII; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor Kurzem habe ich der Gesellschaft eine einfache Methode mitgetheilt, die aromatischen Cyanate darzustellen,*) welche darin besteht, die substituirten Urethane mit Phosphorsäureanhydrid zu behandeln. Unter Entwicklung von ölbildendem Gase destilliren die reinen Cyanate. Diese einfache Methode wurde, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, erst aufgefunden, nachdem viele andere vergeblich versucht worden waren. Unter diesen Versuchen will ich hier einen erwähnen, da er zu einigen Beobachtungen Veranlassung gegeben hat, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

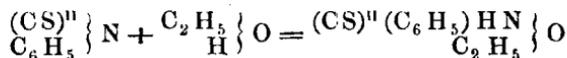
Bekanntlich zerlegt sich das Xanthogenamid oder halb geschwefelte Urethan bei der Desstillation in Mercaptan und Cyansäure



Der Gedanke lag nahe ein phenylirtes Xanthogenamid darzustellen und die eben angeführte Reaction für die Gewinnung des Phenylcyanats zu verwerthen.

Allerdings hatte ich bereits bei meinen Untersuchungen über die Senföle einen Körper von der Zusammensetzung des Phenylxanthogenamids oder halbgewschwefelten Phenylurethans erhalten,**) dessen Verhalten in der Wärme den hier angedeuteten Erwartungen keineswegs entspricht.

Der in Frage stehende Körper bildet sich beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Alkohol auf 110 bis 115°



und zerlegt sich bei der Destillation wieder in seine Bestandtheile, denen stets je nach den Umständen mehr oder weniger Sulfocarbanilid oder Diphenylharnstoff beigemischt ist. Wahrscheinlich wird während der Destillation etwas Alkohol zersetzt, und das Sulfocarbanilid würde alsdann als secundäres Product der Einwirkung des von dem Alkohol gelieferten Wassers auf das Phenylsenföl auftreten.

*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III, S. 653.

**) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. II., S. 120.