

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 Hilfe 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.

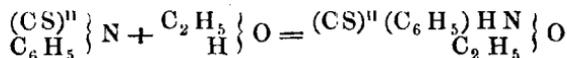
Bekanntlich zerlegt sich das Xanthogenamid oder halb geschwefelte Urethan bei der Desstillation in Mercaptan und Cyansäure



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 halbggeschwefelten 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°

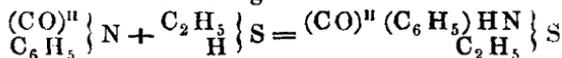


und zerlegt sich bei der Destillation wieder in seine Bestandtheile, denen stets je nach den Umständen mehr oder weniger Sulfocarbanilid oder Diphenylharnstoff beigemischt ist. Wahrscheinlich wird während der Destillation etwas Alkohol zersetzt, und das Sulfocarbanilid würde alsdann als secundäres Product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

Neben dem hier als halbgeschwefeltes Phenylurethan bezeichneten Körper muss ein zweiter von derselben Zusammensetzung existiren, von dem ersten nur durch die relative Stellung der Sauerstoff- und Schwefelatome verschieden. Man wird, im Hinblick auf die in der Aethylreihe bereits vorliegenden Beobachtungen,*) erwarten dürfen, den isomeren Körper durch die Einwirkung des Phenylcyanats auf das Aethylmercaptan zu erhalten. Bildung und Zersetzung des Körpers würde im Sinne der Gleichung



erfolgen.

Ich habe nicht versucht, den hier angedeuteten Körper aus seinen Componenten zusammzusetzen, da seine Darstellung auf diesem Wege für die Lösung der Aufgabe, welche ich anstrebte, ohne Interesse gewesen wäre. Wohl aber war es bei der Leichtigkeit, mit welcher in dieser Körpergruppe Sauerstoff und Schwefel ihren Platz wechseln, zu versuchen, ob sich ein bei der Destillation in Aethylmercaptan und Phenylcyanat zerfallender Körper nicht in einem der Prozesse bilden könne, in denen sich das normale Xanthogenamid erzeugt.

Von den verschiedenen Methoden, mittelst deren man das Xanthogenamid erhalten hat, schien die, von Hrn. Debus***) entdeckte, aus dem sogenannten Aethyldisulfocarbonylsulfid (Aethylbioxysulfocarbonat) am schnellsten zum Ziele zu führen. Bei der Darstellung dieser letzteren Verbindung wurde genau das von Hrn. Debus***) angegebene elegante Verfahren eingehalten, welches ich bestens empfehlen kann. Eine starke alkoholische Kalilösung wurde mit dem berechneten Gewicht Schwefelkohlenstoff versetzt und sich selbst überlassen bis sie zu einer Masse schöner Krystallnadeln von xanthogensaurem Kalium erstarrt war. Diese Masse wurde alsdann in dem doppelten Volum Wasser gelöst und durch die Flüssigkeit, welche mit einer kleinen Menge Jodkalium versetzt worden war, ein starker Chlorstrom geleitet. Die Ausscheidung von Jod deutet den Zeitpunkt an, wenn das Chlor nicht mehr von dem Metall des xanthogensauren Salzes fixirt wird. Für den Zweck, den ich im Auge hatte, war es hinreichend, die chloargesättigte Flüssigkeit stehen zu lassen, bis sich das Aethyldisulfocarbonylsulfid als ölige Schicht abgeschieden, und diese nach dem Waschen mit Wasser und Abheben im Scheidetrichter direct mit Anilin zu behandeln.

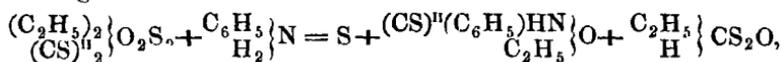
Die Reaction ist eine sehr lebhafte und erfolgt gerade so wie man nach den Versuchen des Hrn. Debus über die Wirkung des

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

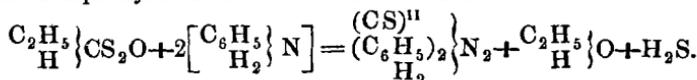
**) Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 8.

***) Debus, Loc. cit. LXXXII. 261.

Ammoniaks erwarten durfte. Unter gleichzeitiger Schwefelausscheidung spaltet sich das Aethyldisulfocarbonylsulfid bei der Behandlung mit Anilin in Phenylxanthogenamid (halbgeschwefeltes Phenylurethan) und Xanthogensäure



ein Theil der letzteren geht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Austreten von Alkohol in diphenylirten Schwefelharnstoff über



Die gleichzeitige Bildung von Diphenylsulfoharnstoff erschwert die Reindarstellung des Phenylxanthogenamids, allein durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, in dem der Harnstoff ungleich weniger löslich ist, gelingt es schliesslich das Phenylxanthogenamid von dem Diphenylsulfoharnstoff zu trennen.

In Folge dieser grossen Schwierigkeit, den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten, bin ich längere Zeit der Meinung gewesen, dass die aus dem Aethyldisulfocarbonylsulfid dargestellte Verbindung verschieden sei von der bei der Einwirkung von Alkohol auf Phenylsulföf erhaltenen.

Bei einer sorgfältigen Vergleichung der physikalischen Eigenschaften und namentlich des chemischen Verhaltens der nach beiden Verfabrungsweisen gewonnenen Substanzen habe ich indessen, wie dies auch bereits in der oben gegebenen Formel angedeutet ist, keinen Unterschied auffinden können.

Die eingehende krystallographische Untersuchung des Phenylxanthogenamids, dessen alkoholische Lösung beim langsamen Verdunsten sehr schöne Krystalle liefert, führen zu demselben Schlusse. Hr. Dr. Groth fand die Krystallform dieselbe, ob die Verbindung auf die eine oder die andere Weise dargestellt worden war.

Folgendes sind die Details der krystallographischen Untersuchung, welche mir Hr. Groth freundlichst hat mittheilen wollen.

Krystallsystem triklinisch.

Axenverhältniss (Brachydiag. : Makrodiag. : Verticalaxe) :

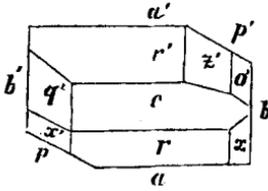
$$a : b : c = 0,6027 : 1 : 0,6539$$

Winkel der Axenebenen und der Axen:

$$\begin{array}{ll} \text{A} = 94^\circ 55' & \alpha = 94^\circ 10' \\ \text{B} = 102 \quad 35 & \beta = 102 \quad 18 \\ \text{C} = 93 \quad 54 & \gamma = 92 \quad 54 \end{array}$$

Die Krystalle sind säulenförmige Combinationen der Flächenpaare a und b, des linken Hemiprisma p, der nach vorn geneigten Endfläche c, dem vordern (r) und hintern (r') makrodiagonalen, sowie dem linken

brachydiagonalen Hemidoma o' , endlich den Octaëderflächenpaaren o' , x , x' und z' .



Die Figur stellt eine gerade Projection auf die Horizontalebene dar. Die Zeichen der Flächen (nach Naumann und Weiss) sind folgende, wobei der hintere Theil der Axe a mit a' , der links gelegene Theil von b mit b' bezeichnet ist:

$$a = \infty \bar{P} \infty = a : \infty b : \infty c$$

$$b = \infty \check{P} \infty = \infty a : b : \infty c$$

$$c = o P = \infty a : \infty b : c$$

$$p = \infty ,P = a : b' : \infty c$$

$$r = ,\bar{P}' \infty = a : \infty b : c$$

$$r' = ,\bar{P}, \infty = a' : \infty b : c$$

$$q' = ,\check{P}, \infty = \infty a : b' : c$$

$$o' = ,P = a' : b : c$$

$$x = \bar{P}' \frac{1}{2} = a : \frac{1}{2} b : c$$

$$x' = \bar{P} \frac{1}{2} = a : \frac{1}{2} b' : c$$

$$z' = ,P \frac{3}{2} = a' : \frac{3}{2} b : c$$

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

	berechnet:	beobachtet:
$a : b =$		*93° 54'
$a : p =$		*148 5
$b : p = 118^{\circ} 1'$		118 1
$a : c =$		*102 35
$b : c =$		*94 55
$a : r = 143 3$		143 51
$c : r = 139 32$		138 55
$b : c = 95 40$		94 46
$a : r' =$		*131 35
$b : r' = 90 29$		90 11
$q' : b' = 119 5$		119 32

Spaltbarkeit vollkommen nach $b = \infty \check{P} \infty$.

Zwillinge haben dieselben Flächen b gemein und liegen umgekehrt.