

- 6) *Annalen der Landwirthschaft.* 1873. 16—19.
- 7) *Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique.* 1873. II.
- 8) *Moniteur scientifique.* 1873. III.
- 9) *Comptes rendus.* 1873. 4. 5. 7. 8.
- 10) *Revue scientifique.* Mars 1873.
- 11) *Archiv für Pharmacie.* (Jan. u. Febr.)

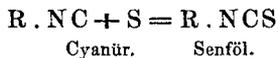
Der Präsident theilt mit, dass der Vorstand beschlossen habe, ein Beileidsschreiben an die Wittve seines verstorbenen Mitgliedes Dr. C. Knop zu erlassen und fordert die anwesenden Vorstandsmitglieder auf, dasselbe zu unterzeichnen.

Mittheilungen.

71. W. Weith: Beziehungen zwischen aromatischen Senfölen und Cyanüren.

(Eingegangen am 4. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueberführung von Cyanphenyl in Phenylsenföl resp. Sulfocarbanilid. Vergleicht man die Struktur der Cyanüre mit der der Senföle und berücksichtigt man die grosse Reactionsfähigkeit der ersteren, so liegt der Gedanke nahe, die Gleichung:

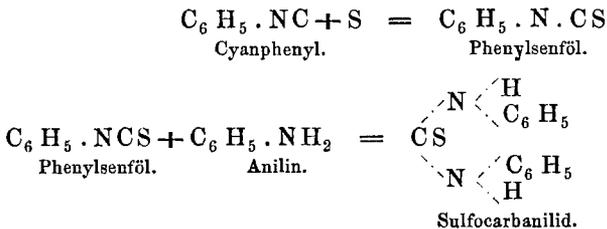


experimentell zu realisiren. Ich habe mich zunächst mit der Phenylreihe beschäftigt und, um die lästige Bereitung des Cyanphenyls zu umgehen, bei einem vorläufigen Versuche Schwefel auf Cyanphenyl im Entstehungszustande d. h. auf eine Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kalihydrat einwirken lassen. Bei der Gegenwart von Anilin konnte natürlich nicht Phenylsenföl als solches erwartet werden, es war vielmehr anzunehmen, dass sich beide Körper sofort zu Sulfocarbanilid vereinigen würden. Diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Nach 2—3stündigem gelindem Erhitzen obiger Mischung mit überschüssigen Schwefelblumen und Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser war kaum ein Geruch nach Cyanphenyl bemerkbar. Die ausgeschiedene schwere ölige Flüssigkeit wurde durch verdünnte Salzsäure von unverändertem Anilin, durch Erwärmen von Chloroform befreit. Die hierauf erstarrende Masse gab beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die charakteristischen Blättchen des Sulfocarbanilids. Schmelzpunkt (übereinstimmend mit anderweitig dargestelltem) 144° , Schwefelgehalt 14.40 pCt. ber. 14.03 pCt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure spaltete sich das so erhaltene Sulfocarbanilid in Phenylsenföl (Siedep. 222°) und Anilin.

Bei weiteren Versuchen wurde durch Einwirkung von Chloroform und Kalihydrat auf Anilin und fractionirte Destillation zunächst eine Mischung von Anilin und Cyanphenyl dargestellt, die zwischen 150 und 182° übergang. Mit derselben wurde überschüssiger Schwefel und wenig Kalihydrat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war der betäubende Cyanürgeruch völlig verschwunden; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer blättrigen Krystallmasse. Durch Eingiessen in salzsaures Wasser und Umkrystallisiren des Ausgeschiedenen konnte auch hier Sulfocarbanilid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten werden. Schmelzpunkt 144°. Schwefelgehalt 14.15 pCt. Die salzsaure Flüssigkeit enthielt eine noch nicht näher untersuchte feste Base, die in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation aus Ligroin u. s. w. mit dem Triphenylguanidin übereinstimmte.

Bei den beschriebenen Versuchen war es immer in leicht annektirbarer Form (als Kaliumpolysulfuret) vorhandener Schwefel, der an das Cyanphenyl addirt wurde; es war noch zu entscheiden, ob auch gewöhnlicher Schwefel zu dieser Reaction fähig sei. Zu dem Zweck wurde ein Theil der Mischung von Cyanphenyl und Anilin mit säurefreien Schwefelblumen bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Sehr bald war der überwältigende Geruch des Phenylcyanürs verschwunden, an seiner Stelle machte sich deutlicher Bittermandelgeruch bemerkbar (Benzonitril?) Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wurde wie oben gereinigt und lieferte eine beträchtliche Menge blättriger Krystalle, die nach Schwefelgehalt (14.2 pCt. und Schmelzpunkt (144°) reines Sulfocarbanilid waren. Durch rauchende Salzsäure konnten sie in Anilin und Phenylsenföl gespalten werden.

Diese Bildungsweise des Sulfocarbanilids findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:



Ein Versuch anilinfreies Cyanphenyl durch Schwefelzufuhr direct in Phenylsenföl überzuführen, ergab ein, in Bezug auf Ausbeute, nicht ganz befriedigendes Resultat und zwar offenbar deshalb, weil bei der Trennung von Anilin und Cyanphenyl durch Oxalsäure der grösste Theil des letzteren zerstört wurde. Immerhin wurden durch Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen Oeltröpfchen erhalten,

die deutlichen Phenylsenfölgerruch besaßen, und deren ätherische Lösung mit in Aether gelöstem Anilin Blättchen von Sulfocarbanilid lieferte, die den richtigen Schmelzpunkt besaßen.

Sulfocarbtoluid aus Cyantolyl. Lässt man statt Anilin unter sonst gleichen Bedingungen Toluidin mit Chloroform, alkoholischer Kalilösung und Schwefel reagieren, so entsteht Sulfocarbtoluid. Die Ausbeute war, abgesehen von unveränderten Toluidin, nahezu die theoretische. Das zweimal umkrystallisirte Sulfocarbtoluid besaß die charakteristische Krystallform und enthielt 12.68 pCt. Schwefel (ber. 12.5 pCt.) Der Schmelzpunkt dagegen wurde etwas zu niedrig (bei 164^o) gefunden. Zur weiteren Identificirung wurde der Sulfoharnstoff durch zweistündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150^o in Tolylsenfölgel und Toluidin zerlegt. Ersteres, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, besaß den charakteristischen Anisgeruch, krystallisirte in langen Nadeln, die bei 26—27^o schmolzen und kochte bei 237^o. Durch Zusammenbringen alkoholischer Lösung des erhaltenen Tolylsenfölgels und Toluidins konnte prächtig krystallisirendes Sulfocarbtoluid regenerirt worden, das nun den richtigen Schmelzpunkt (173^o) besaß.

Die leichte Addirbarkeit des Schwefels an die Cyanüre regt zu Versuchen an über das Verhalten anderer Elemente z. B. des Phosphors, auch dürfte es vielleicht gelingen Atomgruppen mit den Cyanüren direkt zu vereinigen.

Benzonitril und Schwefel. Obgleich der Versuch kein positives Resultat versprach, habe ich doch, des Vergleiches wegen, auch auf Benzonitril Schwefel einwirken lassen. Es fand durchaus keine Einwirkung, weder Addition noch Substitution statt, der Schwefel löste sich beim Erhitzen auf und krystallisirte nach dem Erkalten wieder aus. Nach einstündigem Sieden von Benzonitril mit Schwefel wurde abdestillirt, das Destillat enthielt kaum nachweisbare Spuren von Schwefel, alle Eigenschaften, Geruch, völlig constanter Siedepunkt (191^o) etc. waren die des reinen Benzonitrils.

Entschwefelung des Phenylsenfölgels. Die Relation zwischen den Senfölgeln und Cyanüren veranlasste mich weiter die Umkehr der obigen Reaction zu versuchen, um so durch Entschwefelung der Senfölgel zu den Cyanüren zu gelangen. Unter Anwendung des von Merz und mir¹⁾ angegebenen Verfahrens kann in der That dem Phenylsenfölgel der Schwefel vollständig entzogen werden, bei der Reaction geht indessen das zunächst entstehende Cyanphenyl in das isomere Benzonitril über.

Erhitzt man Phenylsenfölgel mit viel überschüssigem Kupferpulver unter Rückfluss im Oelbade, so beginnt die Reaction schon unter dem

¹⁾ V. Merz und W. Weith Zeitschrift f. Chem. N. F. 4, 609.

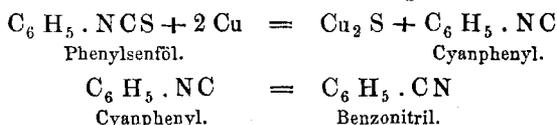
Siedepunkt (bei etwa 180—200°). Die Entschweflung giebt sich durch die Schwärzung des Kupfers zu erkennen, gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Cyanphenyls auf. Nach einstündigem Sieden ist die Entschweflung fast vollständig; das abdestillirte Reactionsprodukt lieferte nach einmaliger Rectification über Kupferpulver ein vollständig schwefelfreies Destillat. Dasselbe besass nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, dagegen den der bitteren Mandeln. Bei der fractionirten Destillation ging die Hauptmasse bei 191° über, das Thermometer stieg dann rasch auf etwa 230°, bei welcher Temperatur eine dicke, krystallinisch erstarrende Masse destillirte. Die bei 191° siedende Flüssigkeit stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das prononcirten Bittermandelgeruch besass, sie hatte überhaupt alle Eigenschaften des reinen Benzonitrils, was durch einen Vergleich dieses Präparates mit nach der Methode von Merz gewonnenem Benzonitril festgestellt werden konnte. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entwickelten sich Ströme von Ammoniak, und aus der Lauge konnte Benzoesäure in üblicher Weise abgeschieden werden. Die so erhaltene Säure sublimirte unter Verbreitung des charakteristischen Geruches in breiten Nadeln, welche alle Eigenschaften und Reactionen der Benzoesäure zeigten. Der Schmelzpunkt der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Säure lag bei 120°. Das bei 130° getrocknete Bariumsalz enthielt 35.88 pCt. Ba (Bariumbenzoat verlangt 36.14 pCt.) — Die Ausbeute an Benzonitril aus Phenylsenföhl war eine sehr befriedigende. Das Nitril entsteht bei dieser Reaction offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.

Ueberführung von Cyanphenyl in Benzonitril. Gautier¹⁾ hat zwar bereits die Umwandlung der Cyanüre der Fettsäure in die Nitrile, unter dem Einfluss der Wärme, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, dennoch blieb noch zu constatiren übrig, dass auch das Cyanphenyl sich wirklich bei höherer Temperatur in Benzonitril verwandelt. Zu dem Ende wurde nach der Hofmann'schen Methode dargestelltes und durch Destillation möglichst von Anilin befreites Cyanphenyl 2—3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 200—220° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich eine beträchtliche Menge dunkel gefärbter nadlicher Krystalle vor, der Röhreninhalt besass nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, dagegen den des Benzonitrils. Beim Destilliren der Reactionsmasse mit Wasserdampf ging ein fast farbloses Oel über, das aus einem Gemisch von Anilin und Benzonitril bestand. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde ersteres entfernt, und bei nochmaliger Destillation das Benzonitril in reinem Zustand erhalten. Siedepunkt 191°. Die durch Ver-

¹⁾ Gautier Ann. Chem. u. Pharm. 146, S. 128.

seifen daraus erhaltene Säure schmolz bei 119° , war überhaupt nach Eigenschaften und Reactionen identisch mit Benzoesäure. — Auch beim Erhitzen von noch anilinbaltigem Cyanphenyl in offenem Gefässe, unter Rückfluss, fand die Umwandlung des Cyanphenyls in Benzonitril statt. — Was die Ausbeute an Benzonitril anbetrifft, so liess sie sich wegen des Anilingehaltes des angewandten Cyanürs nicht genau controliren, sie war aber immerhin nicht sehr beträchtlich, weitaus das Hauptprodukt der Reaction bildeten die erwähnten Krystalle, die, ebenso wie die bei der Entschweflung des Phenylsenföls entstandenen, wahrscheinlich identisch sind mit dem Körper, den Hofmann¹⁾ bei der Destillation des Cyanphenyls erhielt.

Nach diesen Versuchen findet die Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl ihren Ausdruck in den Gleichungen:



Durch vorläufige Versuche habe ich festgestellt, dass auch andere Senföle beim Erhitzen mit Kupfer Schwefel verlieren; inwieweit die Entschweflung der Senföle und die Umwandlung der Cyanüre in Nitrile sich zur Synthese der letzteren eignet, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen.

Zürich, Februar 1873.

72. Rud. Fittig: Ueber den Phenylpropylalkohol.

(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Rud. Krügener untersuchte ich vor einiger Zeit das Produkt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine erwärmte wässrige Lösung von Zimmtalkohol entsteht. Es gelang uns, daraus einen zwischen 165 und 170° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Allylbenzols C^9H^{10} abzuscheiden, welcher sich mit Brom unter Zischen, und bei vorsichtigem Zusatz von Brom, ohne dass sich eine Spur von Bromwasserstoff entwickelt, zu einer Verbindung $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Br}^2$ vereinigt, welche in Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen, völlig farblosen Blättern krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei $66^{\circ}.5$ liegt. Diese Versuche, welche am Schluss des vorigen Semesters abgebrochen werden mussten, sind vor kurzem von Hrn. Leop. Bügheimer auf meine Veranlassung fortgesetzt worden. Dabei hat Hr. Büg-

¹⁾ A. W. Hofmann Ann. Chem. Pharm. 144, S. 118.