

überschritten werden darf, weil sonst das Kupferchlorür noch weiter zersetzt und auch metallisches Kupfer abgeschieden wird.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, Mai 1874.

217. W. Weith: Zur Entschwefelung der Senföle.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im Anschlusse an seine Untersuchung über das aetherische Oel von *Nasturtium officinale*¹⁾ theilt Hr. A. W. Hofmann Versuche mit, die er über die Entschwefelung des Phenylsenföls durch metallisches Kupfer angestellt hat, und deren Resultate wesentlich von meinen Erfahrungen²⁾ abweichen. Ich bin daher genöthigt, auf diese Reaction zurückzukommen.

Zunächst kann ich mich nicht der Ansicht des Hrn. A. W. Hofmann anschliessen, dass Isocyanphenyl und Benzonitril Produkte eines complexen Zersetzungsprocesses des Phenylsenföls seien. Die Bildung des durch seinen penetranten Geruch so gut charakterisirten Isocyanürs erfolgt bei so niederer Temperatur (30—40° unter dem Siedepunkte des Senföls) unter gleichzeitiger Schwefelung des Kupfers, dass bei dieser Bildung ein tiefer greifender Process nicht wohl anzunehmen ist. Dass das zunächst entstehende Cyanür durch blosses Erhitzen in das als Endprodukt der Reaction auftretende Benzonitril übergeht, habe ich durch direkten Versuch bewiesen. Ich konnte aus nach Hofmann's Methode (aus Anilin und Chloroform) dargestellten Isocyanphenyl durch einstündiges Erhitzen auf 250° leicht Benzonitril erhalten.

Die Synthesen der Benzoësäure, Toluylsäure, Naphtoësäure³⁾ aus den betreffenden Monaminen können übrigens als ältere Beweise für den Uebergang der aromatischen Isocyanüre in die Nitrile betrachtet werden, da aus den bei dieser Reaction zunächst entstehenden Formamiden unter Wasserabspaltung nur Isocyanüre entstehen können, die sich dann sofort zu Nitrilen umlagern.

Zum Ueberfluss habe ich noch nachträglich diese Umwandlung auch für die Tolyreihe experimentell constatirt. Orthotoluidin wurde mittelst Chloroform und alkoholischem Kaliumhydrat in Isocyanür verwandelt, das überschüssige Kali durch reine Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol aus der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt. Der Rückstand, eine Mischung von intakter Basis und Isocyanorthotolyl, wurde

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 522.

²⁾ Diese Ber. VI, S. 210.

³⁾ A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chemie 3, S. 162 und 4, S. 291.

unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Schon nach einer halben Stunde hatte sich der fürchterliche Isocyanürgeruch verloren. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des beigemengten Toluidins mit salzsaurem Wasser destillirt. Es ging ein völlig farbloses Oel über, welches den Geruch, überhaupt alle Eigenschaften des Orthotoluonitrils besass und bei der Zersetzung mit wässriger Salzsäure bei 200° glatt Salmiak und völlig reine Orthotoluylsäure lieferte. Schmelzpunkt der Säure 102°. Als Destillationsrückstand blieb neben sehr viel unverändertem Orthotoluidinchlorhydrat eine nicht unbeträchtliche Menge eines schwach basischen Harzes. Es konnte bei der grossen Menge unveränderten Toluidins auf keine grosse Ausbeute an Säure gerechnet werden; immerhin wurden unter Anwendung von 20 Grm. Basis 1.7 Grm. Orthotoluylsäure erhalten, entsprechend 8.5 pCt.

Verhalten des Phenylsenföls bei höherer Temperatur.

Da Sulfocarbanilid beim Erhitzen für sich dieselben Produkte liefert wie beim Erhitzen mit Kupferpulver, war es nicht unmöglich, dass Isocyanphenyl resp. Benzonitril ihre Entstehung einem complexen Zersetzungsprocess des Phenylsenföls verdanken, der vielleicht durch die Gegenwart von Kupfer nur begünstigt würde. Obgleich eine solche bei der niedrigen Temperatur, bei der die Kupfer-Phenylsenfö-Reaction erfolgt, und bei der mit der Isocyanürbildung parallel laufenden Schwefelung des Kupfers wenig Wahrscheinlichkeit hatte, wurde doch reines Phenylsenföl für sich während 5—6 Stunden auf 250—260° erhitzt.

Das Versuchsrohr öffnete sich ohne Druck. Der Röhreninhalt hatte den Siedepunkt und alle Eigenschaften des Phenylsenföls. Um auf etwa beigemengtes Benzonitril zu prüfen, wurde der ganze Röhreninhalt, zur Fixirung des Senföls, mit überschüssigem Anilin versetzt, eine Zeit lang erwärmt und dann mit Wasser destillirt. Das milchige Destillat wurde auf Zusatz wässriger Salzsäure völlig geruchlos und klar bis auf Spuren fester Flocken, die sich als Sulfocarbanilid erwiesen. Der Destillationsrückstand enthielt nur reines Sulfocarbanilid — es war die ganze Masse des Phenylsenföls unverändert geblieben. Bei Abwesenheit von Kupfer entsteht also aus dem Phenylsenföl selbst bei 250° keine Spur von Benzonitril. In einer zweiten Röhre, die, mit derselben Menge Phenylsenföl und mit reinem Kupfer beschickt, genau gleichen Bedingungen unterworfen worden war, liess sich reichlich Benzonitril nachweisen.

Ausbeute.

In der citirten Abhandlung bemerkt Hr. Hofmann, dass er durch Entschwefeln von Phenylsenföl statt einer befriedigenden Ausbeute stets nur wenige Procente Benzonitril erhalten habe. Wie nach-

folgende Zahlen ergeben, erhielt ich durchschnittlich 20 pCt. der theoretischen Menge an Benzoësäure. Erwägt man, dass nach vollendeter Entschwefelung das gebildete Benzotrinitril aus einer grossen Masse von Kupfer und Schwefelkupfer über freiem Feuer abdestillirt wurde¹⁾, also durch eine Operation gewonnen wurde, bei welcher Verluste unvermeidlich sind, dass die Bildung von Benzotrinitril aus Phenylsenföl auf zwei Reaktionen beruht, von denen die letztere, Uebergang des Isocyanürs in Nitril, wie ich früher²⁾ hervorhob, wesentliche Mengen von Nebenprodukten liefert, so ist eine solche Ausbeute sicher als eine befriedigende zu bezeichnen. Die nachstehend erwähnten Quantitäten von Benzoësäure erhielt ich durch halbstündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit dem doppelten Gewichte Kupfer auf 180–230° (Maximaltemperatur), Abdestilliren über freiem Feuer und Zersetzen des erhaltenen Destillates durch Salzsäure bei 200°. Die gebildete Benzoësäure wurde an Ammoniak gebunden, filtrirt, und aus der so gut wie farblosen Lösung die Säure durch Salzsäure gefällt und durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

5 Grm. Phenylsenföl lieferten 0.9 Grm. Benzoësäure, entsprechend 19 pCt. der theoretischen Menge.

2 Grm. Senföl ergaben 0.3 Grm. Benzoësäure, entsprechend 17 pCt.

1.8 Grm. Phenylsenföl lieferten 0.36 Grm. Benzoësäure, entsprechend 22 pCt.

Die erhaltene Säure war rein, sie hatte den richtigen Schmelzpunkt 121°. Durch rasches Abdestilliren und Anwendung geringer Quantitäten scheint sich die Ausbeute zu steigern.

Günstiger stellt sich die Ausbeute an Orthotoluylsäure aus dem betreffenden Senföl. Es wurden durchschnittlich 30 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Zu allen in meinen früheren Mittheilungen beschriebenen Versuchen verwendete ich nicht mehr als etwa 15 Grm. Orthotoluylsenföl.

Wenn die Entschwefelung der Senföle durch Kupfer in der Phenylreihe nur als Reaktion Interesse hat, ist dieselbe in der Tolyreihe unzweifelhaft die beste Darstellungsmethode für die Orthosäure.

Nebenprodukte bei der Darstellung von Benzotrinitril aus Phenylsenföl.

Hr. Hofmann fand, dass bei der Behandlung des Phenylsenföls mit Kupfer erhebliche Mengen von Sulfo-carbanilid entstehen, während ich angegeben habe, dass das noch einmal über Kupfer rektificirte Produkt der Phenylsenföl-Kupfer-Reaktion vollständig schwefelfrei sei.

¹⁾ Das Nitril lässt sich aus dem Oelbade nur schwierig abdestilliren.

²⁾ Diese Ber. VI, S. 214.

Ich habe früher speciell auf unverändertes Senföl und auf Sulfocarbanilid geprüft. Bei Wiederholung der Versuche fand ich meine Angabe durchaus bestätigt. Durch sorgfältig geleitete Operation wurde sogar ein Destillat erhalten, welches auch ohne nochmalige Rectification über Kupfer sich als frei von Sulfocarbanilid erwies, sich beim Erhitzen mit Silbernitrat und Ammoniak in alkoholischer Lösung durchaus nicht trübte, während die geringste Menge Sulfocarbanilid unter solchen Umständen Schwefelsilber abscheidet.

Auch als reines Phenylsenföl (3 Grm.) mit Kupfer im zugeschmolzenen Rohre während 2 Stunden erhitzt worden war, konnte im Reactionsprodukt keine Spur von unverändertem Phenylsenföl oder von Sulfocarbanilid nachgewiesen werden. Ein Theil der erhaltenen Masse, mit Alkohol ausgekocht, gab eine Lösung, die mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Spur von Schwefelsilber fallen liess. Der Rest wurde über freiem Feuer abdestillirt, und das ganze Destillat mit demselben negativen Erfolge auf Sulfocarbanilid geprüft. Das zu diesen Versuchen benutzte Phenylsenföl war durch zweimalige Rectification über Phosphorsäureanhydrid von etwa beigemeugtem Sulfocarbanilid befreit worden.

Die Abwesenheit von Sulfocarbanilid in dem Phenylsenföl-Kupfer-Reactionsprodukt ergibt sich übrigens auch aus der Thatsache, dass beim Erhitzen desselben auf 200° (zum Zwecke der Verseifung des Nitrils) Schwefelwasserstoff nicht auftrat. Sulfocarbanilid zersetzt sich bekanntlich unter diesen Umständen mit Wasser zu Kohlensäure, Anilin und Schwefelwasserstoff. Wie Hofmann, habe auch ich beobachtet und früher erwähnt, dass bei der Destillation der Senföle mit Kupfer nach dem Nitril eine zunächst dickflüssige (harzige), später krystallinisch erstarrende Masse übergeht. Es ist mir jetzt gelungen, in dieser hochsiedenden Fraktion die Gegenwart von Diphenylamin nachzuweisen. Durch Ausfällen seiner Benzollösung durch Salzsäuregas, Zersetzen des Chlorhydrates durch Natronlauge und Destillation wurde das Diphenylamin rein erhalten. Es wurde erkannt an dem Schmelzpunkt 54°, durch die Hofmann'sche Reaction (Salzsäure-Salpetersäure) durch sein Verhalten zu heisser und kalter Schwefelsäure, sowie durch das charakteristische Farbenspiel¹⁾, das beim Zusammenreffen seiner schwefelsauren Lösung mit Kaliumnitrit sich zeigte. Ausserdem konnte ich unter den Destillationsprodukten Anilin, Blausäure, Ammoniak und in seltenen Fällen Spuren von Schwefelwasserstoff constatiren. Ob diese Körper der blossen Einwirkung der Wärme auf das Benzonnitril oder anderen sekundären Reactionen ihr Entstehen verdanken, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen, glaube aber nicht, dass ihr Auftreten die Richtigkeit der von mir ge-

¹⁾ E. K o p p.

gebenen Interpretation des Entschwefelungsprocesses der Senföle irgendwie beeinträchtigt.

Selbstverständlich bin ich nicht in der Lage, die Differenz zwischen den Beobachtungen Hofmann's und den meinigen zu erklären. Die Thatsache, dass Hofmann in grösserem Massstab, ich mit kleinen Mengen gearbeitet habe, genügt dazu nicht. Das Auftreten geringer Mengen von Sulfo-carbanilid ist noch erklärlich, es könnte dieser Körper entstanden sein durch Vereinigung von Phenylsenföl, das sich durch Verflüchtigung der Reaktion entzogen, mit bei der schliesslichen Destillation über freiem Feuer entstandenen Anilin. —

Vielleicht ist es mir gestattet, noch einen anderen Umstand zu berühren. Als ich kürzlich die Versuche über das Verhalten des Phenylsenföls zu Kupfer wiederholte, war ich in einem Falle überrascht, im Gegensatz zu meinen früheren Beobachtungen die Angaben Hofmann's bestätigt zu finden. Neben viel intaktem Phenylsenföl und neben Sulfo-carbanilid erhielt ich nur äusserst geringe Mengen von Benzonitril. Eine Wiederholung des Versuches unter Benutzung einer Probe desselben Senföls, dessen ich mich früher bediente, führte zu dem gleichen Resultate. Das zu den beiden Versuchen dienende Kupfer war im hiesigen Laboratorium durch Ausfällen von Kupfervitriol mit Zink und Ausglühen des mit Schwefelsäure ausgekochten Metallniederschlags im Wasserstoffstrom selbst dargestellt worden. Es war von rein rother Farbe und wurde einen Tag nach seiner Bereitung angewandt. Das auffallend verschiedene Verhalten des Präparates veranlasste eine nähere Prüfung desselben. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, lieferte es eine intensiv blaue Färbung, Salzsäure verwandelte es unter Erhitzung in weisses Kupferchlorür, während die Farbe der Lösung die gleichzeitige Anwesenheit von Kupferchlorid anzeigte. Eine quantitative Analyse des Präparates ergab nur 82 pCt. Kupfer. Obgleich ich früher¹⁾ ähnliche Erfahrungen mit käuflichem Kupfer gemacht hatte, war trotzdem Kupferoxydul statt Kupfer zur Anwendung gekommen.

Ob das Kupferoxydul durch eine unvollständige Reduktion des vorher oxydirt gewesenen Metalls sich gebildet hat oder ob, was wahrscheinlicher, das im Wasserstoffstrom nicht zu heftig geglühte Metall, ähnlich dem pyrophorischen Eisen, die Eigenschaft hat, sich leicht rasch zu oxydiren, muss ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

Da die Wiederholung meiner früheren Versuche mir dieselben Resultate ergab, bin ich genöthigt, die von mir gemachten Angaben aufrecht zu erhalten.

Zürich, Mai 1874.

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 421.