

245. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über die Entschwefelung des Phenylsenföls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVIII; vorgef. vom Verfasser.)

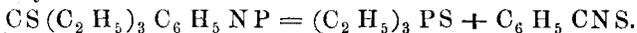
Versuche über die Entschwefelung des Phenylsenföls mittelst metallischen Kupfers nach der Methode des Hrn. Weith hatten den Verfasser zu einer Auffassung der Ergebnisse dieses Processes geführt, welche von der des Hrn. Weith abweicht, und er hatte diese seine Auffassung am Schlusse einer kleinen Arbeit über das Nasturtiumöl¹⁾ ausgesprochen.

In der letzten Nummer der Berichte²⁾ kommt Hr. Weith auf diese Meinungsverschiedenheit zurück, indem er sehr dankenswerthe Mittheilungen über die Gewichtsmengen Benzonnitril macht, welche er in seinen Versuchen erhalten hat. Ein jeder, der sich für die hier vorliegende Frage interessirt, ist durch diese Angaben in den Stand gesetzt, sich ein selbständiges Urtheil über den in Rede stehenden Process zu bilden. Es sei mir nun zur weiteren Klärung dieser kleinen Streitfrage gestattet, auch meinerseits noch nachträglich einige Bemerkungen über diesen Gegenstand mitzuthemen.

Der Gedanke, die Senföle zu entschwefeln und sie auf diese Weise in die Nitrile zu verwandeln, ist nicht neu. Ich habe denselben schon vor Jahren durch die Einwirkung der tertiären Phosphorbasen sowohl in der Reihe der fetten als auch der aromatischen Senföle verwirklicht.³⁾ Phenylsenföl vereinigt sich leicht mit Triäthylphosphin zu einem complexen Harnstoff:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNS} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CS}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NP},$$

welcher sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre, in Triäthylphosphinsulfid und Isoncyanphenyl umsetzt:



Wenn die erste Phase dieses Doppelprocesses als eine glatte, fast moleculare bezeichnet werden darf, so bilden sich in der zweiten neben sehr erheblichen Mengen des Isonitrils auch andere Zersetzungsproducte, und es bietet bei der Schwerzugänglichkeit und Kostspieligkeit der Phosphorbasen und der Schwierigkeit, das Phosphinsulfid und das Isonitril zu trennen, der angeführte Umbildungsprocess nur ein theoretisches Interesse. Aus diesem Grunde habe ich das von Hrn. Weith angegebene Entschwefelungsverfahren mit Freude begrüsst und dies um so mehr, als ich einen Augenblick geneigt war, in der Entschwefelung des Senföls mittelst Kupfer den Grund zu suchen,

¹⁾ Hofmann, diese Ber. VII, 523.

²⁾ Weith, diese Ber. VII, 722.

³⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm, Suppl. I, 46; diese Ber. VII.

weshalb mir die Untersuchung des Tropäolum- und Nasturtiumöls statt der erwarteten Senföle die Nitrile, beziehungsweise der Phenyl-essigsäure und Phenylpropionsäure geliefert hatten. Angesichts der Beschreibung, welche Hr. Weith in seinem Aufsätze von der Umwandlung des Phenylsenföls in Benzonitril mittheilt, schien die Annahme nicht ungerechtfertigt, es seien in den genannten Pflanzen die Senföle enthalten gewesen und erst während der Destillation bei der Berührung mit Kupfer in die betreffenden Nitrile verwandelt worden.

Hr. Weith äussert sich über die Ueberführung des Phenylsenföls in Benzonitril folgendermaassen.¹⁾

„Erhitzt man Phenylsenföl mit viel überschüssigem Kupferpulver unter Rückfluss im Oelbade, so beginnt die Reaction schon unter dem Siedepunkt (bei etwa 180 — 200°). Die Entschwefelung giebt sich durch die Schwärzung des Kupfers zu erkennen, gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Cyanphenyls auf. Nach einstündigem Sieden ist die Entschwefelung fast vollständig; das abdestillirte Reactionsproduct 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 Präparats 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 Benzoessäure in üblicher Weise abgeschieden werden kann. Die so erhaltene Säure sublimirte unter Verbreitung des charakteristischen Geruches in breiten Nadeln, welche alle Eigenschaften und Reactionen der Benzoessäure 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 Phenylsenföl war eine sehr befriedigende. Das Nitril entsteht bei dieser Reaction offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.“

Diese Beschreibung lässt an Klarheit und Präcision nichts zu wünschen übrig; die ganze Operation gestaltet sich nach derselben so rasch und einfach, dass ich glaubte, es sei hier ein glatter Umbildungsprocess des Phenylsenföls gegeben, welcher den Schlüssel zu den oben bezeichneten Erscheinungen zu liefern versprach. Ich war daher er-

¹⁾ Weith, diese Berichte VI, 212.

staunt, als ich, genau nach den obigen Angaben arbeitend, nur ganz kleine Mengen (wenige Procente) Benzonnitril erhielt, während der bei weitem überwiegende Theil des Senföls entweder unverändert blieb oder anderweitige Umbildungen erfuhr. Der Process erschien meinen Versuchen nach ein sehr complicirter, dessen Hauptproduct keineswegs Benzonnitril oder Isobenzonnitril war, und es blieb mir nur die Annahme übrig, dass ich schliesslich doch unter wesentlich anderen Bedingungen als Hr. Weith müsse gearbeitet haben.

Aus der neuen Mittheilung des Hrn. Weith über diesen Gegenstand erhellt, dass die Ergebnisse unserer Versuche doch nicht so weit aus einander laufen, als ich anfangs zu glauben geneigt war.

Nach drei Versuchen des Hrn. Weith liefert das Phenylsenföl im Mittel an Benzoësäure 20 pCt. derjenigen Menge, welche der Theorie nach erhalten werden müssten. Da nun, wie er selbst angiebt, in dem Destillations-Product kein unverändertes Senföl mehr nachzuweisen war, so ist es klar, dass 80 pCt. des zu dem Versuche verwendeten Senföls anderweitige Umbildungen erfahren haben, jedenfalls nicht in der Form von Benzonnitril erhalten worden sind. Nun ist man allerdings gewohnt, dass sich bei der Mehrzahl von Reactionen auf dem Gebiete der organischen Chemie stets Nebenproducte bilden, allein in dem vorliegenden Fall erhält man nach Hrn. Weith's eigenen Versuchen $\frac{2}{3}$ der angewendeten Menge Senföl in der Form von Nebenproducten und nur $\frac{1}{3}$ als Hauptproduct, wenn anders dieser Ausdruck hier noch zulässig ist.

Ich könnte mich mit dieser Ausgleichung unserer Meinungsverschiedenheit begnügen und den Umstand, dass ich stets noch sehr viel weniger Benzonnitril erhalten habe als Hr. Weith, einfach meiner Ungeschicklichkeit zuschreiben, allein der endgültigen Lösung der Frage wäre hiermit wenig gedient.

Ich will daher die Versuche, auf welche sich meine Angaben beziehen, näher bezeichnen. Zunächst sei der Umstand hervorgehoben, dass ich mit etwas grösseren Mengen gearbeitet habe als Hr. Weith, der in einem Falle nicht mehr als 1.8 Gr. für den Versuch angewendete.

Das reducirte Kupfer, welches angewendet wurde, war durch die Analyse als rein erkannt worden. Es wurde jedesmal das Senföl mit mehr als dem doppelten Gewichte Kupfer 1 Stunde im Oelbade zwischen 200 und 230° digerirt, alsdann über freiem Feuer abdestillirt und das Destillat nochmals über dieselbe Menge Kupfer rectificirt. In keinem Falle war das Destillationsproduct schwefelfrei. Die Anwesenheit sehr grosser Mengen von unverändertem Senföl ergab sich durch den Siedepunkt, sowie auch durch die reichliche Menge von Umbildungsproducten des Senföls, als das Destillat nach der Angabe des Hrn. Weith in seiner ersten Mittheilung mit alkoholischer Lauge digerirt wurde, um das gebildete Benzonnitril in Benzoësäure zu verwandeln. Als die Ammoniak-

entwicklung aufgehört hatte, wurde der Alkohol entfernt, die alkalische Flüssigkeit von den unlöslichen Zersetzungsproducten des Senföls abfiltrirt, die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure zersetzt und mit Aether aufgenommen. Der Aether hinterliess Benzoessäure, welche noch mit krystallinischen Derivaten des Senföls gemengt war, von welchem sie durch Ammoniak getrennt werden konnte. Auf diese Weise lieferten:

5 Gr. Senföl,	0.23	Benzoessäure,	5.1	pCt. Benzonitril
7.5 Gr. -	0.43	-	6.2	-
10 Gr. -	0.50	-	5.5	-
15 Gr. -	0.60	-	4.5	-

Angesichts dieser Ergebnisse versuchte man das Senföl in dem Destillat durch wiederholte Rectification über Kupfer zu zerstören. Zu dem Versuche wurden 10 Gr. Phenylsenföl verwendet, allein obwohl das Product 12 Mal über frisches Kupfer destillirt wurde, wollte es nicht gelingen, den Schwefel zu entfernen, obwohl schliesslich nur eine kleine Menge einer immer noch stark nach Isocyanphenyl riechenden Flüssigkeit übrig geblieben war.

Correspondenzen.

246. H. Schiff aus Florenz, den 16. Mai 1874.

In meiner vorigen Correspondenz (S. 589) habe ich des Vorschlags von Pavesi und Rotondi erwähnt, Kalkwasser als acidimetrisches Reagenz anzuwenden, sofern dasselbe bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht erfordere. In Bezug auf letzteren Umstand haben nun P. und R. die Löslichkeit des Kalks in Wasser aufs Neue bestimmt und folgende Resultate erhalten.

Temp.	Kalk in 1 C. c. Lösung.	Diff. für 1°.	Theile H ² O auf 1 Th. CaO.
13°	0.0012717	0.000005	785
19°.5	0.0012387	0.000003	806
23°	0.0012277		814.

Frühere Bestimmungen ergaben:

1 : 778	1 : 780	1 : 730
bei 16° (Dalton.)	bei 18° (Bineau)	bei? (Wittstein).

Werden bei Most- und Weinanalysen obige Werthe auf Weinsäure bezogen, so entspricht 1 C. C. Kalkwasser: bei 13°—0.00340 Gr.; bei 19°.5—0.00332 Gr.; bei 23°—0.00329 Gr. und bei 15° sind 30 C. C. Kalkwasser = 0.1 Gr. Weinsäure. Ich mache übrigens darauf aufmerk-