

**293. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der vorstehenden  
Erwiderung des Hrn. Weith.**

Vor Allem muss ich die Gesellschaft um Entschuldigung bitten, dass ich in dieser Angelegenheit nochmals das Wort nehme, da der Umfang, welchen der Meinungs-austausch zwischen Hrn. Weith und mir angenommen hat, ausser allem Verhältnisse steht mit der Wichtigkeit des Gegenstandes, um den es sich handelt. Ich glaube aber gleichwohl, dass ich es Hrn. Weith sowohl als mir selber schuldig bin, die eben verlesenen Auslassungen desselben nicht unbeantwortet zu lassen.

Zunächst muss ich bedauern, dass sich Hr. Weith durch die Erinnerung an eine Arbeit über die Entschwefelung der Senföle im Allgemeinen und des Phenylsenföls im Besonderen beschwert fühlt, welche seiner Untersuchung um mehrere Jahre vorausgegangen ist. Ich glaube aber nicht, dass ich Hrn. Weith irgend wie zu nahe getreten bin.

Hr. Weith bemerkt in seiner am 4. März 1873 in der chem. Gesellschaft vorgetragenen Notiz ausdrücklich: „Das Nitril entsteht bei dieser Reaction (Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl) offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.“ Es sind also in diesem Prozesse zwei Phasen zu unterscheiden, zunächst Bildung von Isonitril durch Abspaltung des Schwefels und dann Umwandlung des Isonitrils in das isomere Nitril. Diese beiden Reactionen gesondert sind den Chemikern Jahre lang bekannt gewesen, ehe sich Hr. Weith mit dieser Frage beschäftigt hat. Dass sich Nitrile aus den Isonitrilen, schon durch Destillation oder Erhitzen letzterer in zugeschmolzenen Röhren bilden, wusste man aus Hrn. Gautier's Untersuchungen vom Jahre 1867<sup>1)</sup>. Mit dem Nachweise, den ich 1870 lieferte<sup>2)</sup>, dass sich die Senföle in Isonitrile verwandeln, wenn man ihnen mittelst Phosphinen den Schwefel entzieht, war auch der Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen nicht nur im Gedanken, wie Hr. Weith meint, sondern thatsächlich durch den Versuch festgestellt. Die Arbeit des Hrn. Gautier „Verwandlung der Isonitrile in Nitrile“ hat Hr. Weith in seiner Mittheilung an die chemische Gesellschaft citirt, meine Arbeit „Umwandlung der Senföle in Isonitrile“ hat er unerwähnt gelassen. Ich schreibe dies einfach dem Umstand zu, dass ihm diese Arbeit unbekannt geblieben ist, verstehe aber nicht, warum sich Hr. Weith durch die Erinnerung an den Antheil verletzt fühlt, welchen meine Versuche an der Entwicklung dieser Frage gehabt haben. Das Verhältniss unserer Betheiligung ist einfach dieses. Im

<sup>1)</sup> Gautier, Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 128 (1867).

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte III, 766 (1870).

Jahre 1865 theilte Hr. Gautier Beobachtungen mit, nach denen sich die Isonitrile durch die Wärme in Nitrile verwandeln. Im Jahre 1870 habe ich die Senföle durch Entschwefelung in Isonitrile übergeführt, somit die für den Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen noch fehlende Brücke geliefert. Im Jahre 1873 hat Hr. Weith gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kupfer auf Senföle sich zunächst Isonitrile und dann Nitrile bilden. Hr. Weith hat also nicht den Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen kennen gelehrt, sondern er hat gezeigt — und das ist sein unbestrittenes Verdienst — dass die beiden Phasen dieses Uebergangs, welchen man vordem in zwei aufeinander folgenden Operationen vollziehen musste, in einem Processe ausgeführt werden können. *Suum cuique!*

Hr. Weith macht mir ferner einen Vorwurf daraus, dass ich in meiner letzten Notiz auf das früher von mir als Hauptproduct der Reaction erwähnte Sulfocarbanilid nicht zurückgekommen sei. Ich bin aber überhaupt auf die complexe Reaction zwischen Kupfer und Phenylsenföl gar nicht mehr eingegangen, schon desshalb weil Hr. Weith angezeigt hat, dass er mit der näheren Untersuchung der neben dem Benzotrill auftretenden Verbindungen beschäftigt sei. Es ist aber auch heute nicht zu spät, die Bedingungen des Versuchs näher anzugeben, unter denen ich das Sulfoarbanilid erhalten habe.

10 Grm. Phenylsenföl, durch Rectification über Phosphorsäure von Spuren von Sulfocarbanilid befreit, wurden mit einem Ueberschusse von metallischem Kupfer bei einer Temperatur zwischen 200 bis 230° erhalten, bis der Geruch des Senföls nahezu verschwunden war; hierzu waren etwa 3 Stunden erforderlich. Als nun das Reactionsproduct destillirt wurde, erstarrte das Destillat zu einer weichen krystallinischen Masse, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, reines Sulfocarbanilid darstellte. Von einem auf diese Weise gewonnenen Producte hab' ich früher die Analyse mitgetheilt. In dem angeführten Versuch wurden 1.5 Grm. reines Sulfocarbanilid erhalten.

Um nun schliesslich noch einmal auf den eigentlichen Gegenstand dieser Meinungsverschiedenheit zurückzukommen, so scheint mir die Frage durch Hrn. Weith's Versuche einerseits und durch die meinigen andererseits, so ziemlich erledigt.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir niemals in den Sinn gekommen ist, die Angabe eines so anerkannten Chemikers wie Hr. Weith, dass er durch einstündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit Kupfer und nochmalige Rectification über Kupfer, schwefelfreies Benzotrill erhalten habe, zu bezweifeln. Was ich gesagt habe und was ich heute wiederhole, ist dieses: dass meine Versuche ein abweichendes Ergebniss geliefert haben, und dass zumal die Ausbeute an Benzotrill stets eine äusserst minimale gewesen ist. Ich habe ferner gesagt, dass

sich die Einwirkung des Kupfers auf das Phenylsenföl in meinen Versuchen als ein sehr complexer Zersetzungsprocess dargestellt habe; ich habe aber auch nicht unterlassen, hinzuzufügen, dass ich Angesichts dieser Abweichungen glauben müsse, unter wesentlich anderen Bedingungen als Hr. Weith gearbeitet zu haben.

Dass diese Voraussetzung nicht ganz unzutreffend war, ergibt sich alsbald aus Hrn. Weith's zweiter Mittheilung. Während in dem ersten Aufsätze von Quantitäten gar nicht die Rede ist, erhellt aus dem zweiten, dass Hr. Weith mit sehr kleinen Mengen gearbeitet hat, welche zumal bei den Ausbeuteversuchen zwischen 1.8 Grm. und 5 Grm. schwankten. Bei meinen Versuchen wurden grössere Mengen (5 bis 15 Grm.) angewendet, Quantitäten, welche indessen nach der ersten Veröffentlichung Hrn. Weith's über diesen Gegenstand keineswegs exceptionelle genannt werden können.

Aber selbst beim Arbeiten mit sehr geringen Mengen und unter Bedingungen, welche ihm eine vollständige Entschwefelung seines Products gestatteten, war es Hrn. Weith doch nicht gelungen mehr als durchschnittlich den fünften Theil des angewendeten Senföls in Benzonitril überzuführen. Die übrigen vier Fünftel verwandelten sich in andere Producte, unter denen er Anilin und Diphenylamin, Ammoniak, Blausäure und seltener auch Schwefelwasserstoff bereits erkannt hat. Es will mich bedünken, als ob denn doch die Entschwefelung des Phenylsenföls mittelst Kupfer, auch in Hrn. Weith's Händen nicht so ganz glatt und einfach verlaufen sei!

Arbeitet man mit grösseren Mengen, wie dies bei meinen Versuchen der Fall war, so bleibt stets eine grosse Menge von Senföl unangegriffen, und versucht man nun die Entschwefelung durch längere Digestion zu vervollständigen, so bilden sich, wie bereits bemerkt, stets erhebliche Mengen von Sulfocarbanilid. Die Entstehung dieses Körpers ist nicht schwer verständlich. Hr. Weith selbst hat gezeigt, dass, bei Anwendung von kleinen Mengen, unter den Destillationsproducten Anilin auftritt, und er hat diese Beobachtung als Beweis angeführt, dass in seinem Product kein unverwandelter Senföl mehr vorhanden gewesen sein könne. Dieser Auffassung schliesse ich mich vollkommen an, aber Hr. Weith wird mir wahrscheinlich beipflichten, wenn ich behaupte, dass das Auftreten von Anilin unter den Reactionsproducten, wenn noch unzersetztes Senföl vorhanden ist, die Bildung von Sulfocarbanilid zur Folge haben muss. Man wird also bei Anwendung grösserer Mengen, in welchem Falle das Senföl nur langsam verschwindet, letzteres durch das sich bildende Anilin schliesslich in Sulfocarbanilid verwandelt wieder finden. In dem Maasse als sich mehr Sulfocarbanilid erzeugt, wird sich aber auch die Ausbeute an Benzonitril vermindern, und es ist daher nicht zu verwundern, dass ich mit grösseren Mengen arbeitend, nicht 20 pCt., sondern nur durchschnitt-

lich 5 pCt. erhalten habe, und ebenso, dass es mir selbst nach vielfachem Rectificiren über Kupfer nicht gelungen ist ein schwefelfreies Destillat zu erhalten. Die scheinbar so widersprechenden Ergebnisse, zu welchen wir, Hr. Weith und ich, durch unsere Versuche geführt worden sind, lassen sich also ohne allzugrosse Schwierigkeit mit einander in Einklang bringen.

Jedenfalls hat diese etwas umfangreiche Discussion den Nutzen gehabt, dass wer sich später mit der Entschwefelung des Phenylsenföls befassen wird, sich im Besitz von eingehenderen Angaben befindet, nach denen er die bei seinen Operationen erzielte Ausbeute bemessen kann.

Hätte Hr. Weith in seinem ersten Aufsätze, das was er unter einer „sehr befriedigenden Ausbeute“ in dem gegebenen Falle verstand, etwas näher erörtert, hätte er angegeben, wie er dies in der späteren Mittheilung gethan hat, dass bei seinen Versuchen doch nicht mehr als 20 pCt. des angewendeten Senföls in Benzonnitril übergangen, während 80 pCt. in anderweitige Producte Anilin, Diphenylamin u. s. w. zersetzt wurden, hätte er weiter die Quantitäten erwähnt, mit welchen er gearbeitet hat, um selbst diese Resultate zu gewinnen, es würde mir niemals eingefallen sein, durch Mittheilung meiner scheinbaren Misserfolge diese Aufklärungen über die Entschwefelung des Phenylsenföls zu veranlassen und diese ganze Discussion wäre alsdann gegenstandslos gewesen.

## Correspondenzen.

### 294. R. Gerstl, aus London, den 1. Juli.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 18. v. Mts., der letzten der Session 1873—74, kamen die folgenden Mittheilungen zum Vortrag:

„Einwirkung von Chlor, Brom u. s. w. auf Isodinaphtyl,“ von W. Smith. Verfasser hat vor einiger Zeit Isodinaphtyl  $C_{20}H_{14}$  durch Einwirkung von Hitze auf Naphtalin erhalten. Behandlung jenes Körpers mit Chlor liefert  $C_{20}H_{14}Cl_2$ , ein in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches amorphes Pulver. Brom ergab nicht die analoge Verbindung, sondern eine Mischung, die die Verbindung  $C_{20}H_7Br_7$  enthielt. Mit Schwefelsäure bildet Isodinaphtyl eine Sulfosäure, welche bei niedriger Temperatur in langen, dünnen Nadeln sublimirt. Die Lösungen aller Isodinaphtylsalze fluoresciren.

„Steinkohlentheer-Kresole und einige Abkömmlinge von Parakresol,“ von H. E. Armstrong und C. L. Field. Käufliche bei 190