

Dadurch ist auch die Nebenreaction bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf die Nitrosulfonsäure aufgeklärt: durch die eintretende Erwärmung zerfällt ein Theil derselben unter Bildung von Schwefelsäure und Nitrosulfonsäureanhydrid und aus ersterer und gebildetem Phosphoroxchlorid bildet sich dann Metaphosphorsäure und Hydroxylchlorid.

Das Nitrosulfonsäureanhydrid¹⁾, welches leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäureanhydrid erhalten wird, ist eine sehr schöne, gegen 360° unzersetzt destillirbare Substanz, welche zu weiteren Untersuchungen, die wir auszuführen gedenken, einladet.

Karlsruhe, im Juli 1874.

309. C. Bischoff: Ueber die Verbindungen der Urethane mit den Aldehyden.

(Zweite Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Die Fortsetzung²⁾ der Untersuchung über die Körper, welche durch die Vereinigung der Aldehyde mit den Carbaminsäureäthern, den Urethanen, unter Wasseraustritt entstehen, hat in der That ergeben, dass die Fähigkeit dieser Körperklassen, sich zu vereinigen, eine allgemeine ist. Die Bildung geschieht jederzeit so, dass ein Mol. Aldehyd mit zwei Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers den neuen Körper liefert. Die Entstehung erfolgt zwar nicht bei allen Aldehyden und Urethanen in gleich schneller und glatter Weise; es gelang auch bei einem Aldehyd, der salicyligen Säure, bis jetzt nicht, die gesuchte Verbindung in charakteristischer, zur Analyse geeigneter Form zu erhalten. Um so glatter verlief die Reaction bei den verschiedenartigsten anderen Aldehyden, die in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden; so zunächst, um die Beobachtungen in der aromatischen Reihe zu vervollständigen, wurde Zimmtöl, Cuminol, anisylige Säure neben der salicyligen Säure angewendet, welche drei ersteren die gesuchten Körper ergaben. Furfurol liefert eine sehr schöne Verbindung. Wie schon angedeutet, ist die Entstehung dieser Körper nicht allein auf das Aethylurethan beschränkt, auch die andern Carbaminsäureäther liefern mit mehr oder weniger Leichtigkeit die eigenthümlichen Condensationsprodukte, und zwar entstanden dieselben um so leichter, je leichter die angewendeten Carbaminsäureäther in Wasser löslich waren. So waren im Allgemeinen die Reactionen des

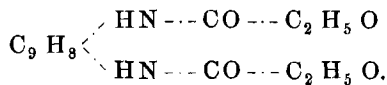
¹⁾ Vgl. Gmelin, Handbuch, VI. Aufl. I., 2. Abth., S. 537.

²⁾ Diese Ber. VII, S. 628.

Aethylurethans schnelle, zum Theil sogar momentane. Das Methylurethan, das bei der zu seiner Darstellung angewandten Methode — Einwirkung des Chlorcyans auf wasserhaltigen Holzgeist — leider in zu geringer Menge erhalten wurde, um umfangreichere Versuche anstellen zu können, schloss sich dem Aethylurethan an. Das Propylurethan, das in seinen Eigenschaften dem Aethylurethan nahe steht, wenn es auch nicht, wie Cahours angiebt, in Wasser leicht löslich genannt werden kann, liefert die Körper schön, aber nicht in der Leichtigkeit wie der Aethyläther. Endlich das Amylurethan, mit welchem einige Versuche vorgenommen wurden, lässt die Verbindungen nur schwierig entstehen. Den Carbaminsäureäthern schliesst sich das Xanthogenamid, der Aether der Sulfo-carbaminsäure, an, so dass man für diese Klasse von Körpern wohl die Reaction allgemein nennen darf. Die genaueren Thatsachen der einzelnen Versuche waren die folgenden:

Zimmtaldehyd und Aethylurethan.

Das Cassiaöl des Handels wurde ohne weitere Reinigung mit Aethylurethan zusammengebracht. In der Kälte löst sich letzteres sehr langsam auf, beim Erwärmen zerfliesst es, und auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure verdickt sich das Gemenge allmählig unter Ausscheidung äusserst feiner mikroskopischer Krystallnadeln, welche die neue Verbindung darstellen. Ist zuviel Salzsäure hinzugesetzt worden, so wird das erhärtete Rohprodukt bald wieder flüssig und löst sich schliesslich wieder in seine Componenten auf, zum Zeichen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung. Man muss daher durch Waschen mit Wasser zunächst aus der erstarrten Masse die Säure entfernen; und da der Körper in kaltem Aether fast unlöslich ist, lassen sich durch Auswaschen mit diesem die übrigen Produkte fort-schaffen, die neben dem Aldehyd im Zimmtöl enthalten sind. Die Analyse ergab die Formel, die sich der Analogie nach erwarten liess:



In warmem Alkohol löst sich der Körper leicht auf, wird aber durch Wasser nur zum Theil wieder gefällt; ein Theil hat sich nämlich zersetzt und der dadurch regenerirte Zimmtaldehyd haftet dem ausfallenden Körper an. Durch Kochen mit Wasser, noch leichter mit verdünnten Säuren ist vollständige Spaltung möglich. Der Schmelzpunkt ist kein constanter. Die Verbindung erweicht allmählig, zwischen 135 und 143° tritt vollständige Schmelzung ein.

Das Cuminolurethan schliesst sich der vorigen, wie der vom Bittermandelöl abgeleiteten Verbindung an. Das von den niedriger siedenden Antheilen durch Destillation befreite Römisch Kümmelöl liefert

bei Eintragen von Urethan und Zusatz von Salzsäure nach gehöriger Mischung die neue Verbindung in sternförmig oder warzenförmig gruppirten Nadeln, die durch Waschen mit Aether von den dem Cuminol beigemengten Kohlenwasserstoffen befreit werden. Sie lösen sich wenig in Aether, leicht in warmem Alkohol, aus dem sie bei Verdünnung mit heissem Wasser sich umkrystallisiren lassen. Durch Säuren ist der Körper leicht zersetzbar.

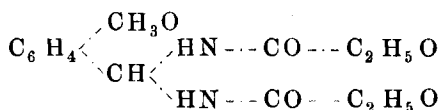
Um unter den aromatischen Aldehyden auch das Verhalten solcher kennen zu lernen, die neben dem Aldehydsauerstoff noch Hydroxylsauerstoff enthielten, wurde salicylige Säure und anisylige Säure mit Urethan zusammengebracht.

Salicylige Säure und Urethan.

Salicylige Säure löst das Urethan auf. Setzt man Salzsäure hinzu und rührt die Mischung um, so tritt keine Reaction ein. Das Urethan krystallisirt wieder heraus. Fügt man concentrirte Schwefelsäure hinzu und überlässt das Gemenge längere Zeit sich selbst, so verdickt sich dasselbe und bildet eine schwarzgrüne pechartige Masse, die sich in Alkohol zu einer zuerst schmutzigen, schliesslich grünschwärzen Lösung auflöst. Wasser fällt bei Verdünnung daraus ein flockiges Produkt, bei Concentration wieder den pechartigen Körper. Beim Erwärmen mit Alkalien löst er sich unter Ammoniakabspaltung, zum Zeichen, dass das Urethan zu seiner Bildung beigetragen haben musste. Einer Analyse unterwarf ich das Produkt nicht, da es sich kaum als eine reine Verbindung betrachten liess. Vielleicht gelingt es mir noch, auf anderem Wege zu der Verbindung zu gelangen.

Anisylige Säure und Urethan.

Die Verbindung der anisyligen Säure mit dem Urethan ist eine sehr schöne. Sie entsteht, wenn in anisylige Säure Urethan eingetragen wird und bildet sich, indem die Mischung, die mit etwas Salzsäure gut durchgerührt worden ist, allmählig zu einer weissgelblichen Masse erstarrt, aus warzenförmig gruppirten Nadeln bestehend. Man befreit das Produkt durch Waschen mit Wasser von Salzsäure, durch Aether von überschüssigem Anisaldehyd, und erhält dann ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Um so leichter jedoch lässt es sich in heiss alkoholischer Lösung, namentlich auf Zusatz einer gleichen Quantität kochenden Wassers umkrystallisiren und scheidet sich dann beim Erkalten in prachtvollen, langen, seidenglänzenden Nadeln ab. Die Analyse entspricht der Formel

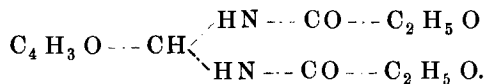


Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 171—172°. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich unter Wasseraddition, in concentrirten Säuren löst sie sich auf, zum Theil durch Wasser wieder fällbar, sie ist ohne specifischen Geruch und Geschmack und lässt sich nur in kleinen Quantitäten unzersetzt sublimiren.

In der aromatischen Reihe scheinen also die Verbindungen, abgesehen von der salicyligen Säure, allgemein entstehen zu können. — Zu den bisher beschriebenen Aldehyden möchte ich noch das Furfurol hinzufügen, das in ausgezeichneter Reaction die Verbindung liefert.

Furfurol und Urethan.

Urethan löst sich mit Leichtigkeit in Furfurol auf. Wenn man nur einen Tropfen Salzsäure hinzufügt und umrührt, so erstarrt augenblicklich die Mischung und ergiebt die neue Verbindung. Aber die Einwirkung ist oft so heftig und mit solcher Temperaturerhöhung verbunden, dass die heiss werdende Salzsäure das Produkt zunächst braunroth und schliesslich tief schwarzviolett färbt. Mässigt man jedoch durch starkes Abkühlen die Schnelligkeit der Reaction, so gelingt es, ein vollkommen weisses Produkt zu erhalten. Der Körper besteht aus stärkeren Nadeln, als dies bei den aromatischen Verbindungen der Fall ist. In Wasser löst er sich gar nicht, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht und wird aus kochenden, verdünnten, alkoholischen Lösungen beim Erkalten in prachtvollen, seidenglänzenden, dem Chinarsulfat ähnlichen Nadeln erhalten. Die Verbindung ist



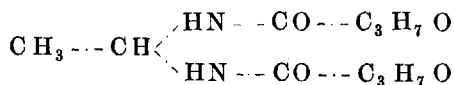
Sie schmilzt bei 169° und lässt sich in langen, dünnen Nadeln sublimirt erhalten, jedoch nur bei Anwendung kleinerer Portionen ohne Zersetzung; bei grösseren Mengen bleibt eine braune, harzartige Masse zurück. Mit verdünnten Säuren erwärmt, spaltet er sich und lässt deutlich den Furfurolgeruch erkennen. In concentrirter Salzsäure löst er sich unter dunkler Färbung, die von der Einwirkung der Säure auf das Furfurol herrührt. Uebrigens liefert auch das oben erwähnte, durch starke Reaction schwarzgefärbte Rohprodukt bei wiederholtem Umkrystallisiren die Verbindung in vollkommen weissen Nadeln.

Das Aethylurethan hatte somit den verschiedenartigsten Aldehyden gegenüber das gleiche Verhalten gezeigt. Es lag nahe, auch andere Urethane daraufhin zu prüfen, und wurde namentlich das Propylurethan in grösseren Mengen verwendet. Nach der Methode des Hrn. Prof. Hofmann durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Propylalkohol erhalten, bildet dasselbe lange Prismen, mehr von nadel-

als blätterartiger Structur, wie letztere dem Aethylurethan eigen ist. In Wasser löst sich das Propyluräthan zwar auf, jedoch im Verhältniss zu der Löslichkeit des Aethylurethans nur schwer. Uebrigens habe ich dasselbe nur durch Digestion am Rückflusskühler dargestellt, ohne Anwendung von zugeschmolzenen Röhren. Untersucht wurde sein Verhalten gegen Acetaldehyd, Valeral und Bittermandelöl.

Aldehyd und Propylurethan.

Aldehyd löst Propylurethan leicht auf. Die auf Salzsäurezusatz sich selbst überlassene Mischung verdickt sich allmähig und erstarrt schliesslich zu der neuen Verbindung, die in ihren Eigenschaften der entsprechenden Aethylurethanverbindung analog ist. Das Reactionsprodukt löst sich in Alkohol sehr leicht auf und krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in schönen weissen Nadeln. Die Formel ist natürlich:

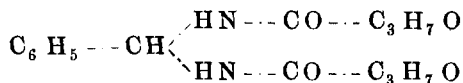


Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 115—116°. Es unterscheidet ihn sonst keine specielle Eigenthümlichkeit von der entsprechenden Aethylverbindung; es charakterisirt ihn nur die grössere Schwierigkeit der Entstehung gegenüber der Leichtigkeit, mit der sich der Aethylkörper bildet.

Das Valeral-Propylurethan entsteht in gleicher Weise, es wurde nur in einem Probeversuch dargestellt und bildet schöne weisse Nadeln von denselben Eigenschaften, wie das Valeral-Aethylurethan.

Bittermandelöl und Propylurethan.

Das Bittermandelöl wurde als Vertreter der aromatischen Aldehyde mit Propylurethan zusammengebracht. Auch hier tritt die Bildung des neuen Körpers erst allmähig ein. Die Verbindung



besitzt nicht die schöne Krystallisationsfähigkeit des Körpers der Aethylreihe und zwar liegt das an ihrer bedeutend geringeren Löslichkeit. In verdünntem Alkohol löst er sich nur schwer und aus kochendem Alkohol wird er durch heisses Wasser zu schnell gefällt, um langsam zu krystallisiren; er bildet alsdann ein weisses Krystallpulver. Seine übrigen Eigenschaften sind natürlich denen des Aethylkörpers analog. Er lässt sich sublimiren, zersetzt sich durch Säuren und schmilzt bei 143°.

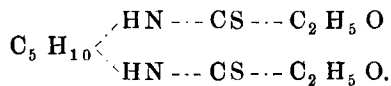
Das Methylurethan und Amylurethan wurden in gleicher Weise zur Untersuchung gezogen, jedoch nur in geringen Quantitäten, um

die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Verbindungen zu konstatiren. Das Methylurethan lässt die gesuchten Körper leicht, das Amylurethan dagegen nur schwer entstehen, zuweilen gelang mir sogar bei letzterem die Bildung der Verbindungen überhaupt nicht, während sie in anderen Fällen unter anscheinend gleichen Bedingungen entstanden waren. Ueberhaupt entstehen die Körper um so schwerer, je geringer die Löslichkeit des angewendeten Carbaminsäureäthers in Wasser ist.

Den Aethern der Carbaminsäure schliesst sich das Xanthogenamid, der Sulfo-carbaminsäureäther, an. Es gelang mir nicht mit allen angewendeten Aldehyden die Vereinigung des letzteren zu erzielen, wo sie eintrat, war die Erscheinung den früher beschriebenen analog.

Valeral und Xanthogenamid.

Valeral löst Xanthogenamid ziemlich leicht auf. Zunächst tritt nach Salzsäurezusatz keine Reaction ein, allmählig jedoch bei andauerndem Umrühren wird die Masse schleimig. Setzt man nun ein wenig Alkohol hinzu, so zertheilt sich das schleimige Rohprodukt, ohne sich darin erheblich zu lösen, und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich weisses oder rein weisses Krystallpulver nieder, aus kleinen, undeutlichen, aneinanderhängenden Blättchen gebildet. Es ist dies die neue Verbindung. Eine Schwefelbestimmung lieferte allerdings etwa 2 pCt. mehr als die Theorie verlangte, es mag dies aber an einer geringen Menge Schwefel gelegen haben, die das Xanthogenamid verunreinigte, und, schwer von ihm zu trennen, dem Körper beigemischt war. Die Verbindung ist demnach



Sie besitzt einen eigenthümlichen, schwachen Geruch, löst sich nur wenig in Aether, leichter in Alkohol und schmilzt bei 108°. Trocken erhitzt liefert sie nach Mercaptan riechenden Dampf. Gleichzeitig zeigt sich Ammoniak und Cyansäure. Zuletzt entweichen äusserst widrige Dämpfe von stark alkalischer Reaction, die mit Salzsäure Nebel bilden. In verdünnter Salzsäure tritt zunächst der Valeralgeruch beim Erwärmen auf und nach stärkerem Erhitzen zeigen sich die Spaltungsprodukte des Xanthogenamids. Auch Chloral und Crotonchloral vereinigen sich mit Xanthogenamid, das letztere sogar ziemlich leicht.

Die Körper wurden nicht analysirt, spalten sich jedoch durch trockne Erhitzung in ihre Componenten und sind also wohl als direkte Additionsprodukte den entsprechenden Urethanverbindungen ähnlich anzusehen.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich im Allgemeinen diese beschriebenen Verbindungen bilden, liessen sich auch mit den Aethern anderer

Aminsäuren Resultate erwarten. So wurde zunächst das Oxamethan, das seiner Constitution nach dem Urethan am nächsten steht, der Untersuchung unterworfen und hat in der That einige Körper ergeben, die jedoch, wie andere ähnliche, noch einer genaueren Prüfung unterworfen werden sollen.

Nach einer andern Richtung laden diese Verbindungen ebenfalls zur Untersuchung ein, nämlich, ob es nicht gelingen wird, einzelne Theile der hinzuaddirten Urethanreste abzuspalten. Die bisher angewendeten Spaltungsmittel erwiesen sich jedoch fast alle zu stark; nur schwaches alkoholisches Ammoniak scheint von günstiger Wirkung zu sein und sollen weitere Versuche das etwaige Auftreten neuer Verbindungen bei diesem Prozesse darlegen.

310. J. A. Le Bel und A. Henninger: Ueber verbesserte Apparate zur fractionirten Destillation.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Apparate, welche man zur Trennung der Flüssigkeiten durch Destillation anwendet, sind sehr mannigfaltig; der, während langer Zeit fast allgemein gebrauchte, ist der Glasaufsatz mit kugelförmigen Erweiterungen von Wurtz. Wenn man den Kugeln grosse Dimensionen giebt, so leistet dieser Apparat bei der Rectification von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt 150° übersteigt, ziemlich gute Dienste; immer jedoch ist die Trennung sehr langwierig und erfordert eine grosse Anzahl wiederholter Destillationen.

Verfügt man über grosse Substanzmengen, so liefert der Rückflusskühler, welcher aus einer, in geeignetem Bade auf eine constante Temperatur erhitzten Schlangenröhre besteht, gute Resultate; der Apparat ist jedoch zu complicirt, die Beaufsichtigung muss eine sehr wachsame sein und nur in seltenen Fällen wird er in einem Laboratorium Anwendung finden können.

Linnemann¹⁾ hat an dem Kugelaufsatz eine sehr wesentliche Verbesserung angebracht, indem er in die Röhre desselben fingerhutartige Näpfchen aus Platindrahtnetz einschob; die Vorrichtung nähert sich durch ihre Construction und ihre Wirkungsweise den in der Industrie gebrauchten Dephlegmatoren. Man kann übrigens die Wirksamkeit des Apparates durch eine kleine Abänderung noch erhöhen; man hat nur dem Glasaufsatz die Form des Wurtz'schen Kugelapparates mit 4—5 Kugeln von ungefähr 5—7 Centim. Durchmesser zu geben und die Platinnäpfchen in die kurzen Röhrenstücke zwischen je zwei Kugeln anzubringen.

¹⁾ Annalen Chem. u. Pharm., Bd. 160, S. 195.