

## Sitzung vom 28. December 1874.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Nach Verlesung der eingelaufenen Wahlvorschläge und der Geschenke für die Bibliothek theilte der Vorsitzende eine Einladung der K. K. Geologischen Reichsanstalt in Wien zu deren 25jährigem Stiftungsfeste mit, welches am 5. Januar 1875 um 12 Uhr im Museum der Anstalt beginnen wird.

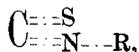
### Mittheilungen.

#### 501. O. Billeter: Ueber Rhodanphenyl.

(Eingegangen am 28. December.)

Die schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann haben dargethan, dass die Verbindungen von der allgemeinen empirischen Formel  $R\ C\ N\ S$ , welche bis dahin unter dem Namen von Sulfoeyanaten zusammengefasst wurden, in zwei wesentlich von einander verschiedene Gruppen zu theilen sind. In den einen, den sogenannten Senfölen ist das in obiger Formel durch R bezeichnete Radical an eine Valenz des Stickstoffatoms der Gruppe  $C\ N\ S$  gebunden, während die Verbindungen der zweiten Klasse, die speciell mit dem Namen der Sulfoeyanate oder Rhodanate belegt werden, das Radical an den Schwefel der  $C\ N\ S$ -Gruppe gelagert enthalten.

Die allgemeine Constitutionsformel für Senföle ist demnach



diejenige für die Rhodanate:

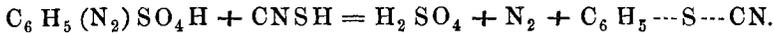


Von den Radicalen der Fettreihe sind meist beide Verbindungen bekannt, während bis jetzt nur die dem Senföl entsprechenden aromatischen Abkömmlinge dargestellt worden sind.

Hr. Weith veranlasste mich, Versuche anzustellen, um diese Lücke unter den aromatischen Verbindungen auszufüllen. Die

bis jetzt erhaltenen Resultate erlaube ich mir, im Folgenden mitzutheilen.

Als Ausgangsmaterial wählte ich zunächst die durch ihre grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Diazoverbindung des Benzols. Es liess sich erwarten, dass Rhodanwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol so einwirkt, dass die Schwefelsäure und die beiden N-Atome des letztern austreten und der Rhodanwasserstoffsäure Platz machen würden nach folgender Gleichung:



Eine concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol wurde mit Rhodanwasserstoffsäure (aus Rhodanbarium und der nöthigen Menge Schwefelsäure bereitet) zusammengebracht, das Gemisch einige Zeit lang gelinde erwärmt und das Reactionsprodukt der Destillation mit Wasser unterworfen. Es ging hierbei mit den Wasserdämpfen ein gelblich gefärbtes Liquidum über, welches vom Wasser getrennt, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fractionirt wurde. Durch wiederholtes Fractioniren wurde ein zwischen  $225\text{--}230^\circ$  (uncorrigirt) siedendes Produkt erhalten, welches mit dem nach einer sogleich zu beschreibenden zweiten Methode erhaltenen identisch war. Ich habe indess nach der oben beschriebenen Methode bis jetzt keine genügenden Quantitäten dargestellt, um die Verbindung in absoluter Reinheit isoliren zu können. Immerhin ergab eine Schwefelbestimmung den von der Theorie verlangten Werth.

Bei weitem leichter gelingt die Darstellung nach einer andern Methode. Suspendirt man das Bleisalz des Phenylmercaptans in Alkohol und leitet in die Masse bei Abschluss der Luft (die Operation wurde in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen) einen Strom von gasförmigem Chlorcyan, so wird das Gas unter Erwärmen absorbirt, die gelbe Farbe der Masse geht in weiss über, indem das Phenylsulfhydratblei sich mit dem  $\text{CN Cl}$  glatt umsetzt in Chlorblei und Rhodanphenyl nach der Gleichung:



Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Wasser fast reines Rhodanphenyl als ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Liquidum. Nach zweimaligem Fractioniren wurde der grösste Theil als eine constant siedende, farblose Flüssigkeit erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

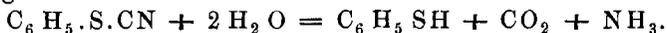
	Theorie.		Gefunden.	
C <sub>7</sub>	84	62.22	62.23	—
H <sub>5</sub>	5	3.70	3.82	—
S	32	23.70	—	—
N	14	10.37	—	10.75
	<u>135</u>	<u>99.99.</u>		

Das Rhodanphenyl stellt eine farblose, bei längerem Stehen sich allmählich schwach gelblich färbende Flüssigkeit dar, vom spec. Gewicht 1.155 bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. Es siedet bei einem Barometerstand von 706<sup>mm</sup> constant und völlig unzersetzt bei  $231^{\circ}$  (corrigirt).

Die Constitution wurde durch folgende Zersetzungen unzweifelhaft festgestellt.

#### Zersetzung durch Salzsäure.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis  $200^{\circ}$  erhitzt zerfällt die Verbindung unter Wasseraufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak nach folgender Gleichung:



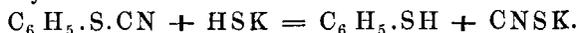
(Genau die analoge Umsetzung ist von A. W. Hofmann bekanntlich für das Rhodanäthyl constatirt worden.)

Die Umsetzung ist so glatt, dass sie sich zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eignet. Die oben für N angeführte Zahl ist erhalten worden durch Ueberführen des nach dieser Reaction erhaltenen Chlorammoniums in Platinsalmiak. Das bei der Zersetzung erhaltene Phenylmercaptan wurde mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz enthielt 48.70 pCt. Pb, Bleiphenylmercaptid verlangt 48.66 pCt.

Das isomere Phenylsenföf liefert bekanntlich mit Salzsäure unter denselben Bedingungen: Anilinchlorhydrat, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

#### Zersetzung durch Kaliumsulfhydrat.

Wie Rhodanäthyl so setzt sich Rhodanphenyl mit KHS in alkoholischer Lösung und zwar sofort und schon in der Kälte um in Phenylsulfhydrat und Rhodankalium:



Beim Vermischen der kalten Lösungen verschwindet der eigenthümliche Geruch des Rhodanphenyls und macht dem bekannten Geruch des Sulfhydrats Platz, welch letzteres mit Wasser aus der Lösung gefällt, in Alkohol gelöst und durch Ueberführung in das Bleisalz charakterisirt wurde. Die Bildung von Rhodankalium liess sich durch die auf Zusatz von Eisenchlorid eintretende blutrothe Färbung leicht constatiren.

Es ist hiernach ausser Zweifel, dass das dem Phenylsenföf isomere, wirkliche Sulfoeyanphenyl vorliegt.

Ich bin mit der Untersuchung von weiteren Umsetzungsprodukten des Rhodanphenyls beschäftigt und beabsichtige nach der einen oder andern der angeführten Reactionen noch andere aromatische Rhodanate darzustellen. Vielleicht gelingt es auch durch Anwendung der zuletzt angeführten Methode zu dem wahren Rhodanderivat des Radicals Allyl zu gelangen, das bisher bekanntlich nicht hat erhalten werden können.

Schliesslich sei erwähnt, dass durch Destillation von benzolsulfosaurem Natrium mit Rhodankalium Rhodanphenyl nicht oder höchstens in sehr kleiner Menge gebildet wird, hauptsächlich entsteht hierbei Phenylsulfid, begleitet von den übrigen, bei der Destillation der benzolsulfosauren Salze auftretenden Substanzen.

Zürich (Universitäts-Laboratorium), 24. December 1874.

**502. Moritz Traube: Erwiderung auf die Bemerkungen des  
Hrn. Oscar Brefeld.**

(Eingegangen am 28. December.)

Das Septemberheft dieser Berichte enthält Bemerkungen des Hrn. Brefeld zu meiner Abhandlung über die Alkoholhefe (d. Ber. VII, S. 372), die ich, von einer längeren Reise zurückgekehrt, erst jetzt beantworten kann.

Hr. Brefeld bleibt auch jetzt noch bei seiner Behauptung stehen, dass Hefe, gleich allen anderen Pflanzen, ohne freien Sauerstoff nicht wachsen könne, ohne meine das Gegentheil beweisenden Versuche durch sachliche Einwendungen zu entkräften oder die gegen seine Versuche von mir erhobenen Bedenken zu widerlegen. Ich stelle demnach, da es sich darum handelt, den verdunkelten Thatbestand wieder ins richtige Licht zu setzen, unsere beiderseitigen Experimente noch einmal in kurzer Fassung einander gegenüber.

Meine Versuche waren folgende:

Ich stellte zunächst eine vollkommen sauerstoffgasfreie Nährflüssigkeit für die Hefe dadurch her, dass ich zu einer Lösung von Invertzucker und Hefeabsud noch etwas Indigschwefelsäure und Soda zufügte und die Mischung erhitze. Beim Erhitzen reducirt der Invertzucker die Indigschwefelsäure zu einem farblosen Körper, der sich bei Berührung mit Sauerstoff sofort wieder bläut. So lange also noch eine Spur von Sauerstoff in der Flüssigkeit vorhanden, wird dies durch blaue Färbung angedeutet. Erst, wenn aller Sauerstoff von der Indigschwefelsäure aufgenommen und zu theilweiser Oxydation des Zuckers verwendet worden ist, tritt Entfärbung ein. Die farblos gewordene, vollkommen sauerstoffgasfreie Nährflüssigkeit wurde mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln über Quecksilber gebracht und eine Spur Hefe zugeführt, die sich in einigen Tagen so vermehrte, dass die Anfangs klare Flüssigkeit intensiv getrübt wurde. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass diese Trübung durch Neubildung von Hefe veranlasst war, denn andere Elemente, die die Trübung hätten veranlassen können, waren nicht vorhanden.

Man sieht, diese Versuche sind nach schärfster, durchaus vorwurfsfreier Methode angestellt, und ich war wohl berechtigt, die be-