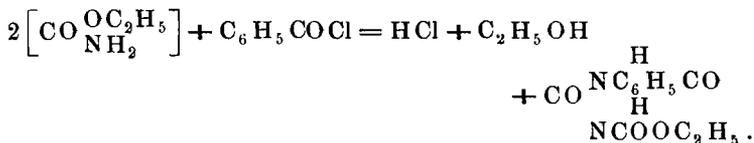


einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Der Process könnte also formulirt werden:



Es wäre dies ein Benzoylallophansäureäther. Mit alkoholischem Ammoniak habe ich daraus bereits einen andern Körper dargestellt, mit dessen näherer Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

3) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan.

Die Reaction verläuft nicht so einfach, wie man vermuthen sollte. Es findet hier vielmehr ein vollständiger Zerfall statt; unter den Zeretzungsprodukten habe ich Salzsäure, Kohlensäure, Benzoësäureäther und Benzoësäure nachgewiesen,

Sämmtliche Reactionen habe ich auch in umgekehrter Weise ausgeführt, um den Mechanismus derselben besser beurtheilen zu können. So habe ich Chlorkohlensäureäther auf Acetamid und Benzamid, Aethyloxalsäurechlorid auf Benzamid wirken lassen. Doch scheinen diese Reactionen mit Ausnahme des Versuchs von Ossikovszky und Barbaglia¹⁾, hier ganz anders zu verlaufen. Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetamid ergab z. B. Kohlensäure, Salmiak und Essigsäureäther; die des Chlorkohlensäureäthers auf Benzamid lieferte ganz analog Kohlensäure, Salmiak und Benzoësäureäther. Ich bin zur Zeit noch mit der specielleren Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt und hoffe in kürzester Frist in ausführlicher Abhandlung darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Leipzig, den 25. Januar 1875.

33. A. W. Hofmann: Noch einige Bemerkungen über Senföle.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIX.)

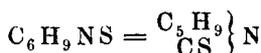
Gelegentlich einer kurzen Mittheilung über das Crotonylsenfö²⁾, welche ich der Gesellschaft vor mehreren Monaten vorgelegt habe, ist bereits kurz erwähnt worden, dass ich nach demselben Verfahren, welches die Crotonylverbindung geliefert hatte, auch noch das höher gelegene Homologon, das Angelicasenfö gewonnen habe.

Für die Darstellung war das im Handel vorkommende Amylen,

¹⁾ Diese Berichte V, 667.

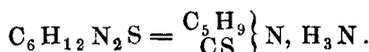
²⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 816.

welches beiläufig bemerkt, gewöhnlich eine sehr unreine Substanz ist, mit Brom behandelt und das gebildete Dibromid mit Ammoniak digerirt worden. Es war auch in diesem Falle ein Gemenge primärer und secundärer Monamine und Diamine entstanden, welche durch Alkali in Freiheit gesetzt wurden. Man begnügte sich die flüchtigeren Basen von den minder flüchtigen durch Destillation zu trennen; erstere wurden besonders aufgefangen, so lange ein Tropfen noch die Senföf-Reaction gab. Diese niedriger siedenden Producte enthalten offenbar eine erhebliche Menge von Angelylamin und wurden ohne Weiteres nach dem bekannten Verfahren in Senföl verwandelt. Man erhielt auf diese Weise eine bei 190° siedende Flüssigkeit von charakteristischem, aber schon etwas abgeschwächtem Senföf-Geruch, deren Analyse zu der Formel



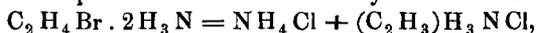
führte.

Das Angelicasenföl verbindet sich, wie alle übrigen Senföfe mit Ammoniak zu einer weissen krystallinischen Verbindung, welche ebenfalls analysirt worden ist. Sie enthält



Dieser Sulfoharnstoff krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 103°.

In der oben citirten Mittheilung hab' ich auch einiger Versuche gedacht, welche zur Erzeugung des Vinylsenföls angestellt wurden. Bei der Destillation der Aethylenbasen aus dem Producte der Einwirkung des Aethylenbromids auf Ammoniak hatte man einen flüchtigen Antheil erhalten, welcher consecutiv mit Schwefelkohlenstoff und Sublimat behandelt, Spuren eines senföfartigen Körpers lieferte. Ich hatte auf diese Beobachtung hin die Vermuthung ausgesprochen, dass die in Rede stehende Reaction ähnlich wie in der Crotonyl- und Angelylreihe das primäre Monamin der Vinylreihe liefern könne,



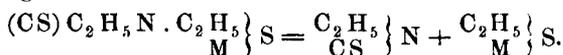
und hatte gehofft diesen Körper als Senföl fassen zu können; allein alle Versuche, die Hr. Dr. Römer in mannichfaltiger Weise hat variiren wollen, sind fehlgeschlagen. Ich muss es daher ganz und gar dahingestellt sein lassen, ob sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylen wirklich Vinylamin erzeuge. Jedenfalls können nur Spuren entstehen.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch nochmals die Einwirkung des Ammoniaks auf Bromvinyl unter den mannichfachsten Bedingungen studirt, aber keine Reaction erzielen können.

Ich bin im Laufe dieser Versuche auf einige Beobachtungen gestossen, welche ich mich beeile der Gesellschaft vorzulegen, da sie,

theilweise wenigsten, irrthümliche Auffassungen, welche ich früher ausgesprochen habe, berichtigen.

In einer meiner ersten Mittheilungen über Senföl¹⁾ bemerkte ich, dass man zur Darstellung dieser Verbindungen keineswegs reinen Monamins bedürfe, sondern das Rohproduct der Einwirkung der Alkoholjodide oder -bromide auf Ammoniak für die Senfölbildung verwenden könne. Besondere bei dieser Gelegenheit in der Aethylreihe angestellte Versuche hatten mich gelehrt, dass das tertiäre Monamin kein Senföl mehr liefere, mich aber gleichzeitig zu der Ansicht geführt, dass die secundären Monamine der Senfölbildung noch fähig seien. Ich hatte mir dieses Verhalten erklärt, indem ich zunächst die Bildung von diäthylsulfocarbaminsaurem Diäthylamin annahm, welches sich bei der Behandlung mit einem Metallchlorid in Diäthylaminchlorhydrat und ein Metallsalz der Diäthylsulfocarbaminsäure umsetze. Beim Sieden endlich würde letzteres in Aethylsenföl übergehen, allein statt des bei der analogen Umbildung des äthylsulfocarbaminsauren Salzes gebildeten metallischen Hydrosulfids müsse in diesem Falle ein Mercaptid erzeugt worden.



Ich hatte aber nicht unterlassen dieser Erklärung hinzuzufügen²⁾, „Es muss indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser noch in siedendem Alkohol auf. Bestand dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so musste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch directe Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilberchlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl als Alkohol vollkommen unlöslich ist.“

Die obigen Schlussfolgerungen sind hinfällig, insofern sie sich auf falsche Voraussetzungen stützen. Das Diäthylamin, welches zu dem Versuche gedient hatte, war aus Diäthyloxaminsäureäther erhalten und durch Darstellung und Analyse eines Platinsalzes auf seine Reinheit geprüft worden. Aus der so geprüften Base war ganz unzweideutig Aethylsenföl gewonnen worden. Ich hatte mich damals mit einem qualitativen Versuche begnügt. Als man aber kürzlich eine grössere Menge Senföl bereiten und zu diesem Behufe ein Amingemenge verwenden wollte, welches vorzugsweise aus Diäthylamin, mit wenig Aethylamin gemischt, bestand, zeigte alsbald die ganz geringe Aus-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 171.

²⁾ *Loc. cit.*

beute, dass sich das Diäthylamin an dem Prozesse nicht beteiligt haben konnte. Noch besass ich eine erhebliche Menge des zu dem früheren Versuche verwandten vermeintlich reinen Diäthylamins; es lieferte auch jetzt wiederum unzweideutig Senföl, als man aber die Gesammtmenge der Base in ein Platinsalz verwandelt, dieses durch Krystallisation gereinigt und nachdem seine Reinheit durch die Analyse constatirt worden war, durch Schwefelwasserstoff zersetzt hatte, gewann man aus dem so erhaltenen Chlorhydrat ein Diäthylamin, welches keine Spur von Senföl mehr lieferte. Es musste also in dem ursprünglich angewandten Product noch eine Spur von primärer Base vorhanden gewesen sein, welche bei der Empfindlichkeit der Senföreaction hinreichend war, um den Irrthum zu veranlassen.

Durch die Güte des Hrn. Baeyer bin ich in den Stand gesetzt worden, diese Beobachtung in der Methylreihe zu bestätigen. Auf meine Bitte hat mir derselbe eine Probe des aus Dimethylanilin dargestellten reinen Dimethylamins übersendet. Dieses Präparat liefert ebenfalls kein Senföl mehr.

Auch bei der Untersuchung der Amylbasen hat man, wie nicht anders zu erwarten stand, vollkommen analoge Erscheinungen beobachtet. Da die Siedepuncte des Amylamins (95°) und Diamylamins (185°) weitauseinander liegen, so hat die Darstellung des reinen secundären Amins keine Schwierigkeit. Aus diesem bei 185° siedenden Diamylamin, dessen Reinheit überdies durch eine Analyse des Chlorhydrats festgestellt worden war, erhielt man kein Senföl mehr.

Man kann also auch nicht, wie ich früher glaubte¹⁾ ein primäres und secundäres Amin durch Combination der Isonitril- und der Senföreaction von einander unterscheiden, da beide Reactionen ausschliesslich den primären Monaminen angehören. Stellen sich bei der Untersuchung die beiden Reactionen ein, so weiss man sicher das ein primäres Monamin vorhanden ist; bleiben sie aus, so ist die Abwesenheit eines solchen nachgewiesen und es ist nunmehr noch weiter zu erforschen, ob die Base eine secundäre oder tertiäre ist.

Was die Empfindlichkeit der Isonitril- und Senföreaction auf primäre Monamine anlangt, so ist dieselbe eine ausserordentlich grosse und es würde, wenn reine primäre Basen vorliegen, schwer sein zu entscheiden, welcher von beiden der Vorzug gebührt. Hat man es aber mit einer Mischung von Monaminen verschiedener Ordnung zu thun, so ist die Isonitrilreaction zuverlässiger. Wer sich nicht mit der Darstellung der Senföle besonders beschäftigt hat, ist leicht geneigt einen Ueberschuss von Sublimatlösung zu der Lösung der alkylsulfocarbaminsauren Alkylamine zusetzen; in diesem Falle wird das Senföl selbst entschweifelt, es entsteht ein Cyansäureäther, welcher alsbald mit dem

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 767.

Wasser in geruchlosen Monalkylharnstoff und Kohlensäure zerfällt oder es wird das primäre Amin geradezu zurückgebildet. So kommt es, dass man aus einer Mischung von Monaminen, in welcher nur geringe Mengen des primärenamins vorhanden sind, des Oefteren kein Senföl erhält.

Verringert man aber in einem zweiten Versuche die Quantität des zugesetzten Quecksilberchlorids, so erscheint alsbald der Geruch des Senföls und bei der Destillation gehen Tropfen der Verbindung über. Man thut daher bei derartigen Versuchen wohl das alkylsulfocarbaminsaure Salz zunächst mit der geringsten Menge Sublimatlösung zu erhitzen. In zweifelhaften Fällen wird man ausserdem immer noch auf die Isonitrilreaction zurückgreifen, bei welcher ähnliche Schwierigkeiten nicht auftreten.

34. C. Loring Jackson: Ueber Methyl- und Benzylmonoselenid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXL; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Methylmonoselenid $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$. Die von Wöhler und Dean¹⁾ unter diesem Namen beschriebene Substanz ist nicht Monoselenid sondern Methylselenid, wie dies nach Hrn. Rathkes²⁾ Versuchen in der Aethylreihe nicht bezweifelt werden konnte. Das Monoselenid ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dies kann leicht nach der Methode gewonnen werden, welche Rathke zur Bereitung des Aethylmonoselenids angewendet hat, nämlich durch Destillation von Phosphorpentaselenid mit starker Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium. Es destillirt alsdann nebst Wasser eine gelbe Flüssigkeit über. Nachdem das Destillat vom Wasser getrennt ist, wird zugleich entstandenes Diselenid durch fractionirte Destillation abgetrennt.

Das Methylmonoselenid $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von äusserst unangenehmem Geruch. Es siedet bei 58.2° und brennt mit blauer Selen-Flamme. Es sinkt in Wasser unter und wird bei längerer Berührung davon zersetzt, indem sich Selen abscheidet. Rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Es löst sich in Alkohol und Aether, wird weder durch Salzsäure, noch durch Natriumhydrat angegriffen, löst sich aber in starker Salpetersäure.

Methylselenid-Platinchlorid $[(\text{CH}^3)^2\text{Se}]^2\text{PtCl}^4$. Methylselenid giebt mit wässrigem Platinchlorid einen blassrothen Nieder-

¹⁾ Wöhler und Dean, Ann. Chem. Pharm. 97, S. 1.

²⁾ Rathke, Ann. Chem. Pharm. 152, S. 208.