

als man nur  $1\frac{1}{2}$  Milligramm Aethylamin anwandte, war die Senföle-reaction noch ganz deutlich. Bei sehr kleinen Mengen scheint mir der Senföleruch charakteristischer als der Isocyanürgeruch zu sein. Liegt die Frage vor, ob eine flüchtige Basis reines oder ein substituirtes Ammoniak sei, so lässt sich ebenfalls das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid vortheilhaft zur Entscheidung benutzen. Selbst sehr kleine Ammoniakmengen geben unter denselben Bedingungen; unter denen Aminbasen Senföle liefern (s. o.) die charakteristische Eisenrhodanidreaction. Eine alkoholische Lösung, welche 0.09 Milligramm Ammoniak enthielt, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, gab nach mehrstündigem Stehen und Eindunsten im Wasserbade auf Zusatz von Eisenchlorid noch sehr deutlich die bekannte blutrothe Färbung, bei Anwendung von 0.00005 Grm. Ammoniak war die Rothfärbung durch Eisenchlorid noch eben deutlich bemerkbar. Es dürfte diese Reaction, die zwar nicht so empfindlich ist wie die bekannte Nessler'sche, immerhin in vielen Fällen sich zur Nachweisung des freien Ammoniaks empfehlen.

Zürich (Universitätslaboratorium), März 1875.

### 129. O. Billeter: Ueber organische Sulfoeyanverbindungen.

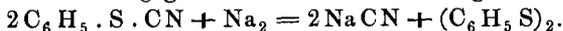
(Eingeg. am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Anschliessend an eine Mittheilung über Sulfoeyanphenyl, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit gemacht habe, erlaube ich mir heute über weitere, am Schluss jener kurzen Abhandlung in Aussicht gestellte Resultate zu berichten.

Ueber Rhodanphenyl habe ich noch nachzutragen seine

Zersetzung mit Natriumamalgam.

Dieselbe erfolgt ganz analog der von Hofmann für Rhodanethyl mit Natrium angegebenen nach der Gleichung:



Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich; sehr rasch und vollständig hat sie statt bei  $120^\circ$ . Das gebildete Cyannatrium wurde der Reactionsmasse durch Wasser entzogen und durch die Bildung von Berlinerblau, welche nach Zusatz einer Eisenoxyduloxydsalzlösung beim Ansäuern erfolgte, constatirt. Aus dem Rückstand wurde mittelst Alkohol das Phenylsulfid extrahirt, welches beim Erkalten der alkoholischen Lösung sofort rein herauskrystallisirte. Es schmilzt bei  $60-61^\circ$  und eine Schwefelbestimmung ergab 29.57 pCt. S, gegenüber 29.36 pCt., welche die Theorie verlangt.

Natriumamalgam wirkt auf Phenylsenföl unter denselben Bedingungen noch durchaus nicht ein.

## Sulfo cyannaphtyl.

Das Natriumsalz der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure (nach den Angaben von Merz und Weith, diese Ber. III, 195, 245, dargestellt) wurde durch Behandeln mit fünffach Chlorphosphor in  $\beta$ -Naphtylsulfochlorid übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Es resultirte  $\beta$ -Naphtylsulphydrat, welches, da es mit den Wasserdämpfen nicht destillirbar ist <sup>1)</sup>, durch Ausziehen der Reductionsmasse mit Alkohol rein erhalten wurde. Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen, glänzenden, bei 75° schmelzenden Krystallschuppen, von widerlichem, jedoch nicht sehr intensivem Geruch. Ein mit einer Spur Naphtalin verunreinigtes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet.		Gefunden.	
C <sub>10</sub>	120	75	75.28	—
H <sub>8</sub>	8	5	5.47	—
S	32	20	—	19.71
<hr/> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S <hr/>	<hr/> 160 <hr/>	<hr/> 100 <hr/>		

Maikopar (l. c.) beschreibt dasselbe als bei 136° schmelzende Blättchen. Er hat es wahrscheinlich mit  $\beta$ -Naphtylbisulfid verwechselt, welches leicht in vorwiegender Menge entsteht, wenn die Reduction des Sulfochlorids nicht energisch genug vor sich geht.

Die alkoholische Lösung des Sulphydrates gab mit Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag, welcher je nach den angewandten Mengenverhältnissen verschieden zusammengesetzt sein kann. Das normale Bleinaphtylmercaptid, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>S)<sub>2</sub>Pb, stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar.

Gasförmiges Chlorcyan wirkt auf Bleinaphtylmercaptid unter den für die entsprechende Phenylverbindung angegebenen Bedingungen ebenso rasch und vollständig ein wie dort, indem sich unlösliches Chlorblei bildet, während  $\beta$ -Sulfo cyannaphtyl in Lösung geht, welchem Vorgang die folgende Gleichung Ausdruck verleiht:



Aus der gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet sich das Sulfo cyanür sowohl beim Verdunsten als auch auf Zusatz von Wasser als Oel ab, welches erst nach längerer Zeit (in Berührung mit Alkohol erst nach Tagen) erstarrt. Man erhält es als feste, schneeweisse, glänzende Masse, wenn man die mit viel Wasser versetzte, verdünnte alkoholische Lösung einen Tag stehen lässt. Sulfo cyannaphtyl ist geruchlos, schmilzt bei 35° und zersetzt sich vollständig beim Versuch, es zu destilliren.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Ch. 1869, 710.

Berechnet.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C <sub>11</sub>	132	71.35	71.19	71.18	—	—
H <sub>7</sub>	7	3.78	3.81	3.84	—	—
S	32	17.30	—	—	17.38	—
N	14	7.57	—	—	—	7.47
C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> SN	185	100.00.				

Die mit dem Körper analog den bei Rhodanphenyl beschriebenen, vorgenommenen Zersetzungen stellten seine Constitution über allen Zweifel. Kaliumsulfhydrat bildet damit  $\beta$ -Naphthylmercaptan und Rhodankalium.

Unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure nimmt Sulfocyan-naphthyl 2 Moleküle Wasser auf und spaltet sich in  $\beta$ -Naphthylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak. Eine quantitative Bestimmung des durch diese Reaction gebildeten Ammoniaks als Platinsalmiak ergab für das angewandte Sulfocyanür einen Stickstoffgehalt von 7.96 pCt. (Theorie 7.57 pCt.).

Mit Natriumamalgam auf 150—160° erhitzt, bildet es glatt  $\beta$ -Naphthylbisulfid und Cyannatrium. Das Bisulfid bildet kleine, zu Büscheln gruppirte Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Der Schwefelgehalt wurde gefunden zu 20.29 pCt. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub> verlangt 20.13 pCt.

#### Sulfocyanallyl.

Von erhöhtem Interesse musste es sein, die Einwirkung von Chlorcyan auf das Bleisalz des von Cahours und Hofmann<sup>1)</sup> entdeckten Allylsulfhydrates zu studiren. Da hier eine Umlagerung der Atome, wie sie bei der Wechselwirkung von Jodallyl oder allylsulfosaurem Kali und Rhodankalium stattfindet, nicht leicht gedacht werden kann, so war ich zu der Hoffnung berechtigt, auf diese Weise die wirkliche Rhodanverbindung der Allylgruppe zu erhalten.

Da es mir nicht gelang, das von Cahours und Hofmann beschriebene, bei 90° siedende Allylsulfhydrat rein zu erhalten, sondern ich durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Jodallyl stets ein Oel erhielt, welches, bei 90° wenigstens, keine Constanz des Siedepunktes zeigte, so überging ich die Reindarstellung des Mercaptans selbst und fällte die alkoholische Lösung des einmal mit den Wasserdämpfen destillirten Rohproductes ohne Weiteres mit Bleiacetat. Der entstehende, rein gelbe, glänzende Blättchen darstellende Niederschlag, war reines Bleiallylmercaptid. Die Analyse ergab 58.42 pCt. Pb, während die Formel (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.S)<sub>2</sub>Pb 58.64 pCt. fordert.

Das sehr unbeständige Bleisalz wurde 12 Stunden lang mit einer wasserfreien, ätherischen Lösung von Chlorcyan in Berührung

<sup>1)</sup> Ann. Ch. und Ph. CII, 292.

gelassen; hierauf wurde vom Bodensatz abfiltrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem, intensiven, jedoch nicht unangenehmen Geruch, welcher nicht entfernt an Senföl erinnert. Das so erhaltene Produkt besteht aus fast reinem Rhodanallyl. Die damit vorgenommene Analyse gab folgende Resultate.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>4</sub>	48	48.48	48.58
H <sub>5</sub>	5	5.05	5.15.

Versucht man das Rhodanallyl durch Destillation weiter zu reinigen, so geht zunächst eine sehr geringe Menge eines bei ca. 82° siedenden Oels über, dann steigt das Thermometer rasch auf 150° und das bei dieser Temperatur übergehende, den weitaus grössten Theil der ganzen Flüssigkeitsmenge ausmachende Destillat hat den intentivem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch des Allylsenföls. Es bildete mit Ammoniak Thiosinamin in den bekannten, prismatischen bei 70° schmelzenden Krystallen, mit Anilin vereinigte es sich zu Allylphenylsulfoharnstoff, welcher in noch höherem Grade durch seine grosse Krystallisationstendenz ausgezeichnet ist; er schoss aus Alkohol in Tafeln an, welche bei 99—100° schmelzen.

Das ursprüngliche Produkt verhält sich indifferent gegen Anilin und Ammoniak. Es war also das Rhodanallyl durch blosses Erhitzen in das isomere Senföl übergegangen.

Dass wirklich Sulfocyanallyl vorlag, wird, abgesehen von den bisher angeführten Thatsachen, zur Evidenz bewiesen durch seine

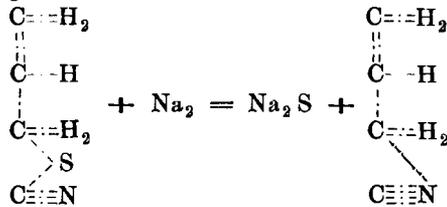
#### Zersetzung durch Kaliumsulfhydrat.

Dieselbe erfolgt in demselben Sinne und ebenso rasch und leicht wie bei allen bekannten organischen Rhodanaten. Es bildet sich Rhodankalium und Allylmercaptan, welches letzteres mit Bleiacetatlösung den rein gelben, sich rasch schwärzenden Niederschlag von Bleiallylmercaptid hervorbrachte.

#### Zersetzung durch Natriumamalgam.

Ganz eigenthümlich ist aber das Verhalten von Rhodanallyl gegen Natriumamalgam. Die grosse Tendenz der Allylgruppe, sich mit Stickstoff zu verbinden, welche sich in den angeführten, unerwarteten Bildungsweisen von Allylsenföl kennzeichnet, bedingt, dass durch das Natrium des Amalgams der Schwefel aus dem Rhodanat herausgenommen wird, worauf dann das Stickstoffatom des Cyanrestes die beiden durch den Austritt des Schwefels frei gewordenen Kohlenstoffvalenzen an sich bindet. (Wenn man nicht vorzieht, den Kohlenstoff im Cyanrest alsdann zweiwerthig wirkend anzunehmen.) Es entsteht

Isocyanallyl, welches sich sofort beim Zusammenbringen des Rhodanürs mit Natriumamalgam unter heftiger Reaction durch seinen betäubenden Geruch zu erkennen giebt. Der Umsetzung entspricht folgende Gleichung.



Auf Senföl wirkt Natriumamalgam, wenigstens unter denselben Bedingungen, nicht ein.

Ein vorläufiger, in der Aethylreihe angestellter Versuch, welcher günstig ausfiel, scheint zu beweisen, dass die Bildung von Rhodanaten durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Bleimercaptide, eine ganz allgemeine ist.

Ein ausführlicherer Bericht wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

Zürich (Universitätslaboratorium), d. 18. März 1875.

### 130. H. Hübner und H. Wiesinger: Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach dem Zustand mehrerer Verbindungen in einer Lösung ist schon von Bergmann und Berthollet von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus und seitdem sehr oft erörtert worden.

In der Auffassung dieser Frage stehen sich zwei Ansichten gegenüber, die man in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen kann.

Stillschweigend angenommen, oder doch für die meisten Fälle ausreichend erachtet, wird sehr allgemein die Ansicht, dass sich bei chemischen Hergängen stets die Bestandtheile, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, verbinden. Daher nach dieser Ansicht, eine starke Base und eine starke Säure im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte gemischt, sich vollständig und allein verbinden, mag noch eine schwächere Säure oder schwächere Base anwesend sein oder nicht. Diese Auffassung bedingt somit, dass eine Lösung einer schwachen Säure eine starke Säure, auch nicht zum kleinsten Theil, aus einer Salzlösung verdrängen kann.

Nach der zweiten Ansicht entstehen, wenn im einfachsten Fall drei Bestandtheile (z. B. zwei Säuren und eine Base) als Lösungen