

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 176, Heft 3.
 Archiv der Pharmacie. April.
 Deutsche Industriezeitung. No. 18, 19.
 Chemisches Centralblatt. No. 17, 18.
 Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Februar.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 3.
 Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1875.
 Heft 1.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 6.
 Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrg. Heft 1.
Moniteur scientifique Quesneville. Mai.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 14, 15.
Revue scientifique. No. 44, 45.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 9.
Journal of the Chemical society. April.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. 3.
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 4.
The American Chemist. No. 9.

Durch Kauf:

- Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 216. Heft 1.
Comptes rendus. No. 16, 17.

Mittheilungen.

181. Gustav Gerlich: Ueber Isopropyl- und Allylrhodanür.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Bericht des Hrn. Billeter in der soeben erhaltenen letzten Nummer veranlasst mich, da ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Wiedemann im Sommer vorigen Jahres das Sulfoeyanallyl zu wiederholten Malen ebenfalls, aber auf anderem Wege, darstellte, zur kurzen Mittheilung von Versuchen, die ich auf Anregung des Hrn. Salomon unternahm. Wegen noch weiterer Versuche unterblieb die Veröffentlichung bisher. Ausführlicher Bericht wird in den Annalen erscheinen.

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium war ausser jenem specifisch schwereren noch ein leichteres, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum von eigenenthümlichem Geruch erhalten worden. Da das Jodallyl aus Jodphosphor und Glycerin dargestellt war, so konnte die fragliche Flüssigkeit Isopropylrhodanür sein, andererseits durfte wohl der Vermuthung Raum gegeben werden, dass dieselbe der dem Senföl isomere, bisher noch nicht dargestellte Sulfoeyansäureallyläther sein möchte, da es ja nicht selten vorkommt, dass sich bei demselben Prozesse isomere Körper gleichzeitig nebeneinander bilden. Ich prüfte daher die fragliche Flüssigkeit auf ihr chemisches Verhalten und unterwarf sie der Analyse.

Bei wiederholter, fractionirter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 152–153° über, das spec. Gewicht fand ich zu 0.989 bei 0° und 0.974 bei 15°. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, zeigte die Flüssigkeit das für Rhodanüre charakteristische Verhalten. Es resultirte ein widerlich knoblauchartig riechender, durch Hitze leicht zersetzbarer Aether, aus dem ein Mercaptan erhalten wurde, welches bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte: 47.01 pCt. C und 10.69 pCt. H (Isopropylmercaptan fordert 47.36 pCt. C und 10.52 pCt. H). Ferner wurde die fragliche Flüssigkeit in alkoholischer Lösung der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs, mittelst Zink und Salzsäure unterworfen. Es entstand Blausäure und Mercaptan. Die Analyse ergab:

Isopropylrhodanür.		I.	II.	Allylrhodanür.	
Berechnet.		Gefunden.		Berechnet.	
C ₄	47.52	47.77	47.43	C ₄	48.48
H ₇	6.93	7.19	7.11	H ₅	5.05
S	31.68	—	—	S	32.32
N	13.86	—	—	N	14.14

Eine Vergleichung der Zahlen lässt erkennen, dass Isopropylrhodanür vorlag.

Es schien sich nun wohl der Mühe zu verlohnen, genauere Versuche vorzunehmen, ob bei dieser oder jener Darstellungsmethode des Senföls nicht doch etwa beide isomere Verbindungen neben einander entstehen möchten. Nach der bewährten Methode von Tollens und Henninger stellte ich Allylalkohol und daraus Jod- und Bromallyl dar, um die Beimengung einer Isopropylverbindung von vornherein auszuschliessen. Einer der vorläufigen Versuche bestärkte mich in der ausgesprochenen Vermuthung. Zu einer kalten alkoholischen Lösung von Rhodankalium setzte ich Bromallyl. Nach einiger Zeit trübte sich die klare Mischung und nach längerem Stehen hatte sich eine beträchtliche Quantität Bromkalium ausgeschieden. Jodallyl verhielt sich analog.

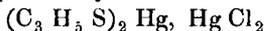
Dabei hatte die Flüssigkeit den Geruch des Bromallyls verloren und einen anderen, eigenthümlichen angenommen, der mit dem stechenden Senfölggeruch keine Aehnlichkeit hatte. Versetzte ich jedoch eine kochende Lösung von Rhodankalium mit Brom- oder Jodallyl, so trat sofort Senfölggeruch auf. Wie ich zu operiren hatte, konnte hiernach nicht mehr zweifelhaft sein.

Bei der ersten Darstellung in grösserer Quantität vermischte ich die alkoholische Lösung, als sich kein Bromkalium mehr abschied, mit Wasser, setzte Kochsalz hinzu, schüttelte mit Aether aus und dachte eine Rectification und Siedepunktsbestimmung vorzunehmen. Dies gelang jedoch nicht im erwünschten Sinne; das Thermometer

stieg nach dem Abdestilliren des Aethers schnell auf 161° , sank dann aber wieder während des Abdestillirens, gleichzeitig machte sich stechender Senfölggeruch bemerkbar. Am zweckmässigsten stellt man, nach meiner Erfahrung, das Rhodanallyl aus Bromallyl und Rhodan ammonium bei einer Temperatur von 0° dar. Die Abscheidung bewirkt man nach dem Abfiltriren des Bromkaliums durch Zusatz von eiskaltem Wasser. Die Isolirung lässt sich leicht mittelst eines vorher genässten Filters und durch Abheben mit der Pipette, Trocknen und Decantiren oder Filtriren bewerkstelligen. Im Sommer muss die Aufbewahrung, wenn das Präparat vollständig senfölfrei bleiben soll, im Eiskeller geschehen, der Winter ist für die Darstellung geeigneter. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₄	48.48	48.25
H ₅	5.05	5.13
N	14.14	14.43
S	32.32	32.20.

Wenn bei der Erfahrung, dass Wärme den neuen Körper in Senföl umwandelt, zur Prüfung des chemischen Verhaltens Reactionen, die höhere Temperatur erfordern, nicht zur Anwendung kommen konnten, so war vorauszuahnen, dass bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den neuen Körper, etwa entstehende, erhebliche chemische Reactionswärme ebenfalls eine partielle oder völlige Umwandlung in Senföl und damit das Auftreten der Zersetzungsprodukte des letzteren veranlassen werde. Der Versuch bestätigte die Vermuthung, es traten die für Rhodanüre und Senföle charakteristischen Zersetzungsprodukte gleichzeitig auf. Dagegen gelang es mir die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff bei niederer Temperatur mit Erfolg in Anwendung zu bringen. Die Blausäure liess sich in der Entwicklungsflüssigkeit und der vorgelegten Kalilauge mittelst der Berlinerblaureaction nachweisen. Das Mercaptan wurde (mittelst alkoholischer Quecksilberchloridlösung) durch Darstellung der in weissen, glänzenden Schüppchen krystallisirenden Verbindung



und deren Analyse constatirt:

	Berechnet.	Gefunden.
S	10.38	10.35
Hg	64.82	65.05.

Der nicht genau bestimmbare Siedepunkt liegt bei 161° . Erhitzt man am Rückflusskühler, so sinkt die Temperatur allmählich bei immer intensiver hervortretendem Senfölggeruch, bis nach einigen Stunden der Siedepunkt von $148-149^{\circ}$ die Vollendung der Umwandlung anzeigt, und ein weiteres Sinken nicht mehr stattfindet.

Das specifische Gewicht des Rhodanallyls fand ich zu 1.071 bei 0° und 1.056 bei 15°.

In einer stark ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat bringt reines Rhodanallyl keinen Niederschlag hervor, erst nach einiger Zeit zeigt eine Opalescenz den Beginn einer Wechselzersetzung an. Senföl dagegen giebt einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung giebt mit Rhodanallyl erst nach einiger Zeit eine graue, Senföl sofort eine weisse Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt den beiden isomeren Verbindungen gegenüber analoges Verhalten mit dem Unterschiede, dass der graue Niederschlag durch Rhodanallyl jedoch erst nach einiger Zeit entsteht.

Erwärmt man Rhodanallyl mit alkoholischer Kalilauge, so giebt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid.

Starke Ammoniaklösung wirkt auf Rhodanallyl nicht ein. Das abweichende Verhalten des Senföls ist hinlänglich bekannt.

Leipzig, 28. April 1875.

182. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Hübner und H. Wiesinger: „Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure.“

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der citirten Abhandlung beweisen die genannten Autoren durch sorgfältig ausgeführte Versuche, dass eine „schwache“ Säure im Stande sei, eine „stärkere“ aus einer Verbindung theilweise auszutreiben, ohne dass dabei ein fester Körper abgeschieden oder im Gas entwickelt wird, ferner, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der schwächeren abhängig sei. Indem ich den Resultaten meine volle Zustimmung gebe, kann ich nicht umhin zu bemerken, dass ich diese Frage längst für entschieden und auch für vollkommen aufgeklärt halte. Ich verweise diesbezüglich auf meine Abhandlungen: „Beiträge zur chem. Statik“ 1867, Poggendorf's Annalen Bd. CXXXI, S. 55, dann: „Der Kampf ums Dasein unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik“, September 1873, Poggendorf's Annalen, Jubelband S. 182. Eine nähere Ausführung des dort ausführlich verhandelten Themas ist hier nicht thunlich. Ich bemerke nur noch, dass die von mir gegebene Erklärung des Vorganges nicht verlangt, dass jedesmal jede schwache Säure die stärkere theilweise austreiben müsse, dass also, wie die oben genann-