

über und schied sie mit Salzsäure daraus ab. Bei dieser Darstellung des Natriumsalzes krystallisirte dasselbe in schönen, klaren Nadeln. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Säure durch Kältemischung in den festen Zustand überzuführen. Vorläufig bildet sie ein farbloses, dickflüssiges Oel, das sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist.

Die höchst siedenden Rückstände, die selbst bei sehr vermindertem Druck über dem Bereiche des Thermometers siedeten, destillirte ich ohne Thermometer unter häufigem Wechsel der Vorlagen. Die Destillate wurden fast alle in der Kälte fest und erwiesen sich als der neutrale Phosphorsäurephenyläther, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$; durch Schütteln mit Natronlauge reinigte ich denselben völlig. Er bildet feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 45° (uncorr.) liegt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Karlsruhe, 20. November 1875.

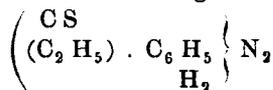
444. W. Weith: Ueber gemischte Sulfo-carbamide.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Durch directe Verbindung primärer Amine RNH_2 mit Senfölen R'NCS entstehen bekanntlich disubstituirt Sulfoharnstoffe, in welchen verschiedene Radicale (R und R') enthalten sind. Nach den üblichen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen ist a priori zu erwarten, dass ein und derselbe Sulfoharnstoff entsteht, ob RNH_2 und R'NCS oder R'NH_2 und RNCS zusammentreten. Die in dieser Beziehung vorliegenden Versuche stehen indessen nicht mit der erwähnten Erwartung im Einklang.

Gelegentlich der Vergleichung des aus Naphtylsenföl und Anilin erhaltenen Sulfoharnstoffs (Hall) mit dem aus Phenylsenföl und Naphtylamin (A. W. Hofmann) dargestellten lässt A. W. Hofmann die Frage unentschieden, ob die beiden Sulfoharnstoffe identisch oder nur isomer seien seien¹⁾.

In seiner klassischen Abhandlung „Ueber die dem Senföl entsprechenden Schwefelcyanwasserstoffäther“ erwähnt dagegen derselbe Forscher, dass auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellte Aethylphenylsulfoharnstoffe nicht identisch seien: „Aethylphenylsulfo-carbamid gebildet durch Behandlung des Aethylsenföls mit Anilin



¹⁾ Jahresber. 1868, S. 350.

Bei 145⁰ schmelzende Krystalle, isomer mit einem durch Einwirkung des Aethylamins auf Phenylsenföl gebildeten Produkte, welches schon bei 97⁰ schmilzt¹⁾.

Da eine solche Isomerie, auf Grundlage der heutigen Anschauungen, ohne Zuhülfenahme intramolecularer Umlagerungen nicht erklärt werden kann, habe ich zur weiteren Prüfung der Frage eine genaue Vergleichung der auf verschiedenen Wegen dargestellten Aethylphenylsulfoharnstoffe ausgeführt, welche die vollständige Identität der für isomer gehaltenen Verbindungen ergab.

Aethylphenylsulfoharnstoff aus Aethylamin und Phenylsenföl.

Das angewandte Phenylsenföl war aus Sulfo-carbanilid durch Salzsäure dargestellt, es kochte völlig constant bei 222⁰, das nöthige Aethylamin (von C. A. F. Kahlbaum bezogen) war ebenfalls ganz rein. Das daraus durch Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Doppelsalz enthielt 39.34 pCt. Platin (berech. 39.36 pCt.) Beim Zusammenbringen der beiden Verbindungen findet äusserst heftige Erhitzung statt, es wurde deshalb das Phenylsenföl allmählig zu etwas mehr als gleichem Molekül Aethylamin gebracht, welches in stark abgekühltem Aether gelöst war. Beim Verdunsten schossen grosse Krystalle an, deren Schwefelgehalt der für Aethylphenylsulfoharnstoff verlangte war. (Gef. 17.99 pCt., berech. 17.78 pCt.) Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 99—99.5⁰ gefunden und durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht geändert. Krystallisationen aus wässerigem Alkohol, Benzol u. s. w. schmolzen bei genau derselben Temperatur.

Aethylphenylsulfoharnstoff aus Anilin und Aethylsenföl.

Reines, konstant siedendes Anilin wurde in ätherischer Lösung mit wenig mehr als einem Moleküle Aethylsenföl (Siedepunkt 134 bis 135⁰) versetzt. Die nach dem Verdunsten bleibende Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Eine Schwefelbestimmung ergab den für Aethylphenylsulfoharnstoff verlangten Werth. (Gef. 17.95 pCt., berechnet 17.78 pCt.) Die nicht umkrystallisirte Masse schmolz bei 98⁰. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhob sich der Schmelzpunkt auf 99—95.5⁰. Weiteres Umkrystallisiren führte zu keiner Aenderung. Aus Benzol, wässrigem Weingeist u. s. w. krystallisirte Präparate schmolzen bei genau derselben Temperatur. Als zwei Präparate, das eine aus Aethylsenföl und Anilin, das andere aus Phenylsenföl und Aethylamin, an demselben Thermometer befestigt erhitzt wurden, schmolzen beide genau in demselben Momente bei 99.5⁰.

¹⁾ Diese Ber. I, S. 27.

Wie in Bezug auf den Schmelzpunkt verhalten sich die nach den beiden Methoden dargestellten Sulfoharnstoffe auch krystallinisch völlig übereinstimmend. Beide krystallisiren in verhältnissmässig einfachen Combinationen des klinorhombischen Systems. Nur in einem Falle, als eine Benzollösung des aus Aethylsenföl und Anilin gewonnenen Sulfoharnstoffs sehr langsam verdunstete, wurden flächenreichere Krystalle gewonnen, die sich durch ihre Grösse auszeichneten¹⁾ und auf den ersten Blick von den gewöhnlichen Krystallen verschieden zu sein schienen.

Mein verehrter Kollege Hr. Prof. Kenngott hatte die Güte, die einfacheren Krystalle des Harnstoffs aus Phenylsenföl und Aethylamin mit jenen zu vergleichen und mir darüber folgendes mitzutheilen.

„Die beiderlei Krystalle sind beide klinorhombisch und Krystalle derselben Species, nur in der Combination verschieden. Die flächenreicheren sind tafelförmig durch die vorherrschende Basisfläche, welche mit einer spitzen klinorhombischen Pyramide combinirt ist, ausserdem mit den Querflächen und sehr klein sind noch vorhanden die Flächen eines Orthoprisma, welches die Combinationsecken zwischen den Querflächen und der klinorhombischen Pyramide abstumpft. Genaue Messungen konnten nicht gemacht werden, doch wurde der Rhombus, welchen die Basisfläche bildet, graphisch gemessen und der vordere spitze Winkel = $77^{\circ}15'$ gefunden, woraus hervorgeht, dass die Querachse kürzer ist als die Längsachse. Die Basis bildet mit der Querfläche annähernd 83° .

Die einfacheren Krystalle sind gleichfalls tafelförmig durch die vorherrschende Basisfläche, welche aber nur mit der vorderen Hemipyramide der flächenreicheren combinirt ist. Der Unterschied der beiderlei Krystalle beruht also nur in der Entwicklung der Combination, sie sind aber sonst nicht specifisch verschieden, weil der Rhombus der Basisfläche in beiderlei Krystallen genau derselbe ist und die vordere Hemipyramide bei beiderlei Krystallen dieselbe ist.“

Noch ist zu erwähnen, dass, von der einen oder andern Abstammung, der Aethylphenylsulfoharnstoff häufig übersättigte Lösungen bildet; solche Flüssigkeiten krystallisiren jedoch mit der grössten Leichtigkeit beim Einwerfen eines Kryställchens sowohl von der aus Aethylsenföl als auch aus Phenylsenföl erhaltenen Verbindung.

Die Darstellung des Sulfoharnstoffs wurde sehr häufig, auch unter mannigfach veränderten Bedingungen, wiederholt und stets Verbindungen erhalten, deren Schmelzpunkte und übrigen physikalischen Eigenschaften absolut identisch waren. So wurden z. B. die betreffenden Senföle und Amine in alkoholischer Lösung zusammengebracht

¹⁾ Einzelne Krystallindividuen waren bis $\frac{1}{2}$ Grm. schwer und hatten ca. 16^{mm} Durchmesser.

und dann auf dem Wasserbade erhitzt und in beiden Fällen der gewöhnliche Aethylphenylsulfoharnstoff gewonnen.

Auch als man gleichmolekulare Mengen von reinem Aethylsenföl und Anilin ohne Anwendung eines Lösungsmittels mischte, trat unter beträchtlicher Erwärmung Reaction ein, und beim Erkalten erstarrte die Masse zu farblosen Krystallen von gewöhnlichem Aethylphenylsulfoharnstoff, der wie immer bei 99° schmolz. Eine bei 145° schmelzende isomere Verbindung gelang mir unter keinen Umständen zu erhalten.

Zersetzung des Aethylphenylsulfoharnstoffs durch Salzsäure.

Würden die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Sulfoharnstoffe nur isomer sein, so würde die Verschiedenheit durch die Formeln:



darzustellen sein.

Nach diesen beiden Formeln zusammengesetzte Verbindungen sollten sich durch ihre Spaltungsprodukte unterscheiden. Bei der Zersetzung durch Salzsäure würde, neben CO_2 und H_2S , eine der ersten Formel entsprechende Verbindung Aethylamin und Anilin; eine nach der zweiten zusammengesetzte dagegen Ammoniak und Aethylanilin liefern müssen. Beim 4stündigen Erhitzen von Aethylphenylsulfoharnstoff, einerseits aus Aethylsenföl und Anilin, andererseits aus Phenylsenföl und Aethylamin mit conc. Salzsäure auf 200°, entstanden wie zu erwarten genau die gleichen Produkte. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entwickelte sich CO_2 und H_2S . Der eingedampfte Röhreninhalt löste sich rückstandslos in ganz absolutem Alkohol, seine wässrige Lösung gab mit dem Nessler'schen Reagens einen weissen Niederschlag.

Durch diess Verhalten ist wohl die völlige Abwesenheit von Ammoniak dargethan.

Zur Nachweisung von Anilin und Aethylamin nebeneinander wurde, in diesem wie in andern Fällen, die wässrige Lösung der Chlorhydrate mit Natronlange versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterblieb Anilin, das leicht durch Eigenschaften und Reactionen zu identificiren war. Die von dem Aether getrennte wässrige Lösung wurde der Destilla-

tion unterworfen und das übergegangene Aethylamin durch Geruch, intensiv alkalische Reaction, Leichtlöslichkeit des Chlorhydrats in absolutem Alkohol u. s. w. als solches erkannt.

Verhalten des Aethylphenylsulfoharnstoffs bei der Destillation und gegen Anilin.

Die Erscheinungen, die bei der Destillation des Aethylphenylsulfoharnstoffs (gleichgültig welcher Abstammung) beobachtet worden, lassen darauf schliessen, dass, wenigstens theilweise, Dissociation nach zwei Richtungen eintritt. Einerseits würde eine Spaltung in Aethylsenföl und Anilin, anderseits eine solche in Phenylsenföl und Aethylamin erfolgen.

Beim Erkalten vereinigen sich sofort die Senföle mit den Aminen, und zwar derart, dass die Hauptmenge wieder zu ursprünglichem Aethylphenylsulfoharnstoff zusammentritt. Gleichzeitig verbindet sich aber Phenylsenföl mit Anilin zu Sulfo-carbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) und Aethylsenföl mit Aethylamin zu Diäthylsulfoharnstoff. Allerdings ist nur die Entstehung der beiden ersten Sulfoharnstoffe direct nachgewiesen worden. Schon bei ca. 150° beginnt das Sieden des Aethylphenylsulfoharnstoffs, es entwickelt sich der charakteristische durchdringende Geruch des Aethylsenföls und gleichzeitig lässt sich das Auftreten von Aethylamin durch die intensiven Bläuung des rothen Lackmuspapiers erkennen. Bei ca. 220° (dem Siedepunkte des Phenylsenföls) blieb das Thermometer kurze Zeit constant. Während der Destillation treten, von tiefer greifender Zersetzung herrührend, äusserst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff auf.

Durch fractionirte Krystallisation konnte aus dem Destillat Sulfo-carbanilid und Aethylphenylsulfoharnstoff in reinem Zustande isolirt werden. Ersteres krystallisirte in den charakteristischen silberglänzenden Blättchen, besass den Schmelzpunkt 145°, spaltete sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Phenylsenföl und Anilin und enthielt 14.01 pCt. S (Diphenylsulfoharnstoff verlangt 14.03 pCt.). Der gewonnene Aethylphenylsulfoharnstoff gab 17.82 pCt. S (ber. 17.78 pCt.), besass die charakteristischen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 99°.

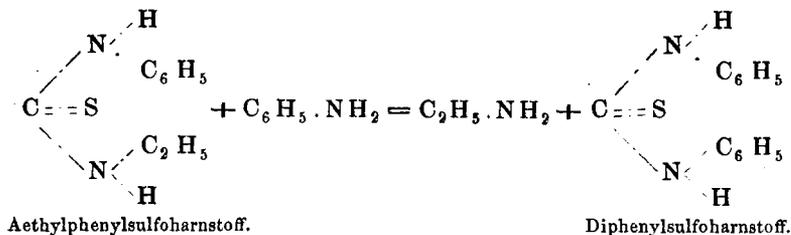
Diese Beobachtungen mussten zu einer Prüfung des Verhaltens von Anilin zu Aethylphenylsulfoharnstoff führen. Es liess sich erwarten, dass durch successive Verdrängung des Aethylamins aus seiner Verbindung mit Phenylsenföl die Umwandlung des Aethylphenylsulfoharnstoffs in Diphenylsulfoharnstoff eine mehr vollständige sein würde. Der Versuch entsprach dieser Voraussetzung.

Allerdings wirkt Anilin auf eine siedende alkoholische Lösung des Aethylphenylsulfoharnstoffs nicht in merklicher Weise ein, werden aber beide Verbindungen bis nahe zum Siedepunkt des Anilins erhitzt, so entwickeln sich Ströme von Aethylamin und der Rückstand ent-

hält bedeutende Mengen von Diphenylsulfoharnstoff. Das gebildete Aethylamin wurde in Wasser aufgefangen, durch Schütteln mit Aether von mitgerissenem Anilin getrennt und durch seine Eigenschaften, sowie die des Chlorhydrates nachgewiesen. Das aus Letzterem dargestellte Platindoppelsalz enthält 39.29 pCt. Platin, ber. 39.36 pCt.

Um von überschüssigem Anilin und etwa gebildetem Guanidin (es hatten sich während des Erhitzens nachweisbare Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt) zu trennen, wurde der Rückstand mit wässriger Salzsäure behandelt und das Ungelöste wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so silberweisse Blättchen erhalten, die bei 144—145° schmolzen und alle übrigen Eigenschaften und Reactionen des Diphenylsulfoharnstoffs besaßen. Auch der Schwefelgehalt (13.90 pCt.) war der von der Theorie geforderte (14.03 pCt.).

Abgesehen von den Zwischenstadien, war somit die Reaction nach der Gleichung verlaufen:



Die Einwirkung des Anilins war übrigens genau dieselbe, ob der angewandte Sulfoharnstoff aus Phenylsenföl und Aethylamin oder Aethylsenföl und Anilin dargestellt worden war.

Nach diesen Resultaten ist es vielleicht erlaubt, die Vermuthung auszusprechen, der von Hofmann (s. o.) erwähnte, bei 145° schmelzende Körper sei Diphenylsulfoharnstoff gewesen. Die betreffende Verbindung wurde aus Aethylsenföl und Anilin dargestellt, und es kann wohl unter den speciellen Versuchsbedingungen eine weitergehende Einwirkung von Anilin auf zunächst gebildeten Aethylphenylsulfoharnstoff stattgefunden haben. Für diese Vermuthung spricht ausserdem die Thatsache, dass R. L. Maly (Wien. acad. Ber. II. Abth., Bd. 58, S. 415 und Bd. 59, S. 607) bei einer durchaus analogen Reaction, Verbindung von Allylsenföl und Toluidin, neben Allyltolylsulfoharnstoff unzweifelhaft auch Ditolylsulfoharnstoff erhielt.

Allerdings habe ich, wahrscheinlich unter andern Bedingungen arbeitend, beim Zusammenbringen kalter alkoholischer oder ätherischer Lösungen von reinem gewöhnlichem Senföl und Toluidin nur den von Maly beschriebenen Aethyltolylsulfoharnstoff erhalten können, dessen Schmelzpunkt ich zu 99° fand (97° Maly). Beim Behandeln des Re-

actionsproduktes mit ungenügenden Mengen siedenden Alkohols und fractionirter Krystallisation hatten sowohl das ungelöst gebliebene als auch die einzelnen Fractionen denselben Siedepunkt 99° (der sehr schwer lösliche Ditolylsulfoharnstoff schmilzt bei 176°).

Allylphenylsulfoharnstoff verschiedener Abstammung.

Allylphenylsulfoharnstoff ist von Zinin ¹⁾ durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von gewöhnlichem Senföl und Anilin erhalten und als blättrige, bei 95° schmelzende Krystallmasse beschrieben worden. Auf meine Veranlassung hat Hr. Jorge Tibirica Piratinga diese Verbindung aufs Neue dargestellt und sie mit dem bisher noch nicht dargestellten Sulfoharnstoff verglichen, der aus Allylamin und Phenylsenföl entsteht. Beide Körper erwiesen sich wie die Aethylphenylsulfoharnstoffe als völlig identisch. Das zu den Versuchen dienende Allylamin war nach der vortrefflichen Methode Hofmann's ²⁾ aus Allylsenföl dargestellt worden.

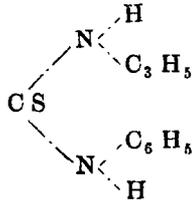
Die durch Vermischen der entsprechenden ätherischen Lösungen erhaltenen Sulfoharnstoffe erwiesen sich als rein. Die aus Allylsenföl und Anilin dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse 16.40 pCt. S, die mit Hilfe von Phenylsenföl und Allylamin erhaltene 16.66 pCt. Die Formel des Allylphenylsulfoharnstoffs verlangt 16.66 pCt. S. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen beide Sulfoharnstoffe, an demselben Thermometer befestigt, constant bei 98° . Krystallisationen aus Wasser und andern Lösungsmitteln zeigten genau denselben Schmelzpunkt. Die monoklinen Krystalle des Harnstoffs aus Allylsenföl und Anilin sind von v. Zepharovich ³⁾ genau beschrieben worden. Die Krystalle der aus Phenylsenföl und Allylamin dargestellten Verbindung waren von jenen durchaus nicht zu unterscheiden.

Auch in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse zeigte sich völlige Uebereinstimmung. Bei 16° gesättigte alkoholische Lösungen enthielten einerseits 41.06 pCt. von dem aus gewöhnlichem Senföl und Anilin dargestellten Sulfoharnstoff, andererseits 41.92 pCt. der aus Phenylsenföl und Allylamin erhaltenen Verbindung. — Die Zersetzung des nach beiden Methoden dargestellten Allylphenylsulfoharnstoffs durch Salzsäure lieferte neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nur primäre Amine (Anilin und Allylamin). Es kommt somit sowohl dem aus Phenylsenföl und Allylamin als auch aus Allylsenföl und Anilin dargestellten Sulfoharnstoff die Structur zu:

¹⁾ Jahresber. 1852, S. 628.

²⁾ Diese Berichte I, S. 183.

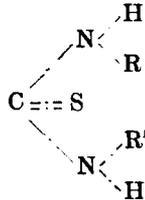
³⁾ Wien. acad. Ber. Bd. 59, II. Abth., S. 27.



Zum Ueberflusse habe ich noch auf beiden Wegen Aethyltolylsulfoharnstoff dargestellt und auch hier völlige Identität constatiren können.

Beim Vereinigen alkoholischer Lösungen, einerseits von Paratolylsenföl und Aethylamin, anderseits von Aethylsenföl und Paratoluidin schied sich beim Verdunsten in beiden Fällen prachtvolle, schiefrhombische Tafeln aus, die in Nichts sich von einander unterscheiden liessen. Es wurde der Schmelzpunkt beider Präparate genau übereinstimmend bei 95—96° gefunden.

Auf Grundlage vorstehender Versuche glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass, im völligen Einklang mit der Theorie, bei der Vereinigung primärer Amine mit Senfölen, welche verschiedene Radicale R und R' enthalten, stets derselbe gemischte Sulfoharnstoff



entsteht, gleichgültig ob die Radicale R und R' vorher dem Amin oder dem Senföl angehörten.

Zürich, October 1875.

445. W. Weith: Ueber Carboethylphenylimid.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Eine siedende Benzollösung des Aethylphenylsulfoharnstoffs wird durch pulveriges Bleioxyd langsam entschweifelt. Die nach beendigter Reaction filtrirte und eingedunstete Lösung hinterlässt eine Syrup, der zunächst zu einer glasigen Masse erstarrt, welche nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Das Entschweifelungsprodukt, welches als Carboethylphenylimid charakterisirt wurde, besitzt in der Hitze einen höchst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch; mit Luft verdünnt riecht es nicht unangenehm ätherisch.