

Reductionsproduct

6 fach acetylirt	4 fach acetylirt
$C_{26} H_{22} O_{13}$	$C_{22} H_{18} O_{11}$
C = 57.56	57.64
H = 4.05	3.93

Es wird daher zum befriedigenden Abschluss dieser Untersuchung darauf ankommen, eine zuverlässige Methode der Acetylbestimmung auszubilden. —

Ich beabsichtigte, statt des Essigsäureradicals das Radical der Monochloressigsäure in die Rufigallussäure einzuführen und zu dem Ende Chloracetylchlorid oder das allerdings erst noch darzustellende Chloressigsäureanhydrid auf die Rufigallussäure einwirken zu lassen. — Die Chlorbestimmung würde in diesem Falle über die Zahl der absorbirten Acetylmolecüle Aufschluss gegeben haben. — Nach den bisher angestellten Versuchen erfolgt indessen die Bildung dieser Chloracetylderivate keineswegs mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die normalen Acetylderivate erhalten werden.

336. B. Proskauer und Eug. Sell: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenylsenföf.

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

Schon früher¹⁾ ist die Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföf studirt worden. — Es bildet sich Chlorschwefel und Isocyanphenylchlorid, das sich durch seine grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet.

Brom verhält sich gegen Phenylsenföf ganz anders wie Chlor.

Versetzt man mit dem dreifachen Volum Chloroform verdünntes Phenylsenföf mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls mit drei Volumen Chloroform verdünnten Broms, so zeigt die statthabende Wärmeentbindung sogleich das Eintreten einer Reaction an, als deren Product nach mehreren Stunden eine tief orangerothgefärbte, krystallinische Masse zum Vorschein kommt.

Diese ist in Chloroform nur sehr schwer löslich und wird von Wasser, Alkohol, Eisessig schnell zersetzt, so dass von dem Umkrystallisiren des Körpers Abstand genommen werden musste. Nichtsdestoweniger haben wir die sorgfältig mit Chloroform ausgewaschene Masse nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in drei verschiedenen Darstellungen analysirt.

¹⁾ Sell, diese Berichte VI, 322 und Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.

Bedenkt man, dass es ein Rohproduct war, dessen Analyse an- gestellt wurde, so glauben wir aus den von uns erhaltenen Zahlen die Berechtigung ableiten zu dürfen, dem in Rede stehenden Körper die Zusammensetzung:



zuzuschreiben, zumal auch die Zersetzungen, welche der letztere er- leidet, auf diese Formel hindeuten.

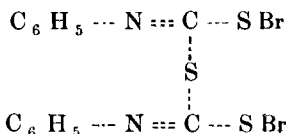
Wir stellen zur Begründung unserer Ansicht den analytischen Zahlen die theoretischen Werthe gegenüber.

	Theorie		Versuch					
			1	2	3	4	5	6
C ₁₄ . . .	168	36.36	36.81	34.78	35.64	—	—	—
H ₁₀ . . .	10	2.16	2.52	2.69	2.57	—	—	—
N ₂ . . .	28	6.08	—	—	—	—	—	—
S ₃ . . .	96	20.77	—	—	—	16.49	17.65	—
Br ₂ . . .	160	34.63	—	—	—	—	—	36.20
	462	100.00						

Bei der Bildung dieses Körpers scheint also ein Molecül Brom auf drei Molecüle Phenylsenfölin einzuwirken,

$3 (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NCS}) + \text{Br}_2 = \text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{S}_3 \text{Br}_2 + \text{C}_6 \text{H}_5 \text{NC}$, unter welcher Voraussetzung sich als complementäres Product noch ein Molecül Isocyanphenyl bilden müsste. Dass letzteres in der That auftritt, erkennt man alsbald an dem intensiven Geruch. Wir haben jedoch vergeblich versucht, es aus den riechenden Mutterlaugen zu iso- liren, da selbst bei dem Abdunsten im luftleeren Raum Ströme von Brom- wasserstoff zur Entwicklung kamen, indem ein Harz zurückblieb, das nach der Umkrystallisation neben andern Producten hauptsächlich Tribromanilin lieferte.

Wenn wir für den in Rede stehenden orangerothen Körper die Constitution:



in Anspruch nehmen, glauben wir durch die im Folgenden zu be- schreibenden Zersetzungen zu dieser Annahme berechtigt zu sein.

Während Wasser in der Kälte von keinem bemerkbaren Einfluss auf den rothen Körper ist, findet bei 100° eine lebhaftere Einwirkung statt. Es entweichen grosse Mengen von Kohlensäure und Schwefel- wasserstoff, indem neben bromwasserstoffsäurem Anilin das brom- wasserstoffsäure Salz einer andern Base in Lösung geht.

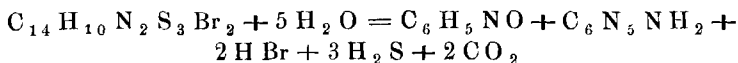
Ausserdem kommt ein im ersten Augenblick harzartiger Körper zum Vorschein, der sehr leicht durch Umkrystallisation aus wässrigem

Alkohol in langen weissen Nadeln erhalten werden kann. Diese hatten dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie diejenigen, welche auf Zusatz von Amoniak zur Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes erhalten und gleichfalls aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt worden waren.

Die Analyse ergab als einfachste Anordnung die Formel $C_6 H_5 NO$:

	Theorie		Versuch				
			1	2	3	4	5
C_6 . . .	72	67.28	67.37	67.40	67.78	—	—
H_5 . . .	5	4.67	4.81	4.61	4.66	—	—
N . . .	14	13.08	—	—	—	13.33	12.80
O . . .	16	14.97	—	—	—	—	—
	107	100.00					

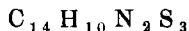
Die Bildung der Base neben Anilin aus dem orangerothern Körper erklärt sich demnach durch die Gleichung:



Die weissen Krystallnadeln sind in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und werden am besten durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. Sie werden, wenn auch nur schwierig von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und können aus einer solchen Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt werden. Mit Platinchlorid bilden sie ein schön krystallisiertes Doppelsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156° (uncorr). Wir betrachten das Studium dieses Körpers noch nicht als abgeschlossen, wollen vielmehr sein Verhalten gegen Reductionsmittel untersuchen, auch seine Moleculargrösse bestimmen und seine Beziehungen zu einem eventuellen Dioxyazobenzol feststellen.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man das ursprüngliche orangerothe Product mit Alkohol behandelt.

Hier tritt in der Siedhitze eine heftige Reaction ein, indem Bromäthyl entsteht, Bromwasserstoffsäure entwickelt und gleichzeitig ein Theil des Alkohols oxydirt wird. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schiessen prachtvolle, schwefelgelbe Krystallnadeln an, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol analysirt wurden, wodurch sich für sie die Formel



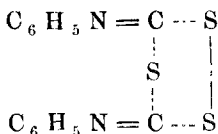
herausstellte.

	Theorie		Versuch			
			1	2	3	4
C ₁₄ . . .	168	55.62	55.35	55.40	—	—
H ₁₀ . . .	10	3.31	3.63	3.78	—	—
N ₂ . . .	28	9.29	—	—	9.39	—
S ₃ . . .	96	31.78	—	—	—	31.39
	302	100.00				

Die Krystalle sind vollkommen unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und schmelzen bei 152° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Eisessig auf den orangeröthen Körper erhaltene gelbe Krystalle sind mit den bei Einwirkung von Alkohol entstehenden identisch, was durch Analyse und Schmelzpunktsbestimmung ausser Zweifel gesetzt wurde.

Bei der Bildung dieses Körpers giebt der orangeröthe sein Brom an den Alkohol ab, indem Bromäthyl und Bromwasserstoff entstehen, während der Sauerstoff des Alkohols oxydierend wirkt. Es möchte daher die Constitution der zuletzt erwähnten Verbindung durch die Formel:



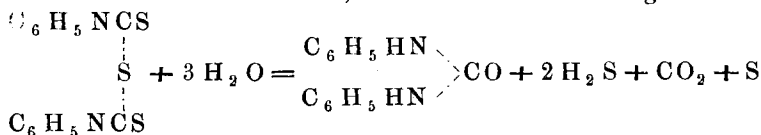
ausgedrückt werden.

Digerirt man dieselbe längere Zeit mit Alkohol, so entweicht Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Ebenso bildet sich Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Anilin, wenn die Krystalle mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 200° erhitzt werden. Mit nascirendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung liefern sie Anilin neben Mercaptan und einem nicht zu reinigenden Harze.

Bei der Digestion mit Kupferpulver ging ein Theil wieder in Senföl über, gleichzeitig entstand auch noch Isocyanphenyl neben einer Krystallmasse, deren Natur noch festzustellen ist.

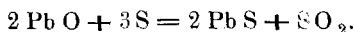
Bei der Digestion mit alkalischem Bleihydrat entsteht Diphenylharnstoff, der durch Bestimmung des Schmelzpunktes (235°) und Analyse constatirt wurde.

Auf den ersten Blick möchte sich die Umwandlung in Diphenylharnstoff nicht erklären lassen, indem nach der Gleichung



ein Schwefelatom übrig bleibt.

Ueber den Verbleib dieses Schwefels giebt das unter allen Umständen beobachtete Auftreten von schwefeliger Säure ungezwungenen Aufschluss, denn man hat:

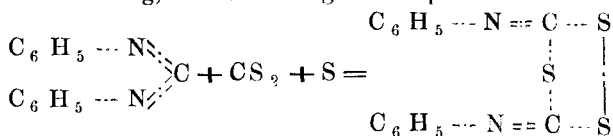


In der Mutterlauge des gelben Körpers wurde die Anwesenheit der Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ durch die Analyse festgestellt.

Nachdem wir eine Ansicht über die Constitution des gelben Körpers gewonnen hatten, haben wir versucht, ihn synthetisch darzustellen, indem wir zunächst Schwefel in Phenylsenföl lösten und das Gemisch einer höheren Temperatur aussetzten.

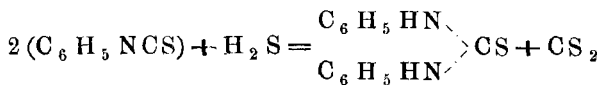
Hierbei erhielten wir negative Resultate, ebenso wie da, wo wir die Einwirkung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Carbidiphenylimid bei 200° vor sich gehen liessen.

Unsere Hoffnung, dass sich der gelbe Körper nach der Gleichung;



bilden werde, wurde getäuscht. Ein anderer Versuch zur Synthese des gelben Körpers gab ein nicht erwartetes Resultat.

In dem Gedanken, dass der Körper vielleicht zwei Wasserstoffatome mehr enthalte, deren Nachweis durch die Analyse nur schwer gelingt, behandelten wir Phenylsenföl mit Schwefelwasserstoff und erhielten schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Einleiten weisse Krystalle die durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch die Analyse als Sulfocarbanilid erkannt wurden. Letzteres bildet sich, indem 2 Molecüle Phenylsenföl 1 Molecül Schwefelkohlenstoff abgeben und 1 Molecül Schwefelwasserstoff aufnehmen.



Wenn wir mit den eben mitgetheilten Resultaten schon jetzt an die Oeffentlichkeit treten, verhehlen wir uns nicht, dass die beschriebenen Reactionen noch in vielen Beziehungen eines eingehenderen Studiums bedürfen. Das Ende des Semesters und der damit verbundene Schluss des Laboratoriums zwingt uns, für die nächste Zeit unsere Untersuchungen zu unterbrechen. Sobald es uns wieder möglich sein wird, werden wir in der angegebenen Richtung weiter arbeiten. Wir wollen nur noch bemerken, dass Brom auch bei seiner Einwirkung auf Aethylsenföl und Allylsenföl ähnliche Körper bildet, deren Studium wir uns vorbehalten.