

Die zweite Formel entspricht einem dem Acetylphenylcarbamid analog constituirten Körper und dürfte die Hoffnung wohl einige Berechtigung haben, aus ihm durch Eliminiren der Acetylgruppe zu dem Phenylsulfamid selbst zu gelangen. Ich werde in dieser Richtung Versuche anstellen und hoffe die Constitution dieses Körpers feststellen zu können.

Zugleich werde ich die Arbeit fortsetzen und zunächst Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin und andere Derivate des Anilins einwirken lassen, um aus der Summe der sich ergebenden Resultate einen Schluss auf das Verhalten der Gruppe SO_2 gegen Anilide ziehen zu können.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

115. Ernst Blankenhorn: Ueber Einwirkung von Sulfoeyan-säure in statu nascendi auf Alkohole.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. März.)

Gelegentlich einiger vor kurzer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf alkoholische Lösungen von Sulfoeyankalium erhielt Hr. L. Lössner durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf in Alkohol gelöstes Sulfoeyankalium einen in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen er die empirische Formel:



aufstellte¹⁾. Diese merkwürdige Reaction glaubte ich um so eher einem eingehenden Studium unterwerfen zu können, als Hr. Lössner inzwischen die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfoeyankalium in alkoholischer Lösung zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht hat²⁾.

Im Anschluss an die von Lössner gemachten Angaben liess ich zu einer alkoholischen, kalten Sulfoeyankaliumlösung so lange Phosphorchlorür zutropfen, als noch ein Niederschlag von ausgeschiedenem Chlorkalium entstand. Von letzterem filtrirte ich ab und verjagte den Alkohol durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade. Doch war diese Darstellung nur wenig lohnend, da unerquickliche Nebenprodukte, möglicherweise geschwefelte Phosphorsäureäther, nur eine sehr geringe Ausbeute des erwähnten Körpers bedingen. Ergiebiger erwies sich die Anwendung von heisser, concentrirter, alkoholischer Sulfoeyankaliumlösung. Beim Zutropfen von Phosphorchlorür findet

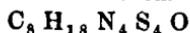
¹⁾ Journal für praktische Chemie VII, S. 474.

²⁾ Journal für praktische Chemie X, S. 235.

eine heftige Einwirkung statt, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und Chlorwasserstoff wird entwickelt. Sobald alles Sulfoeyankalium zer-
setzt ist, filtrirt man von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab und
dampft die schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasser-
bade bis auf etwa den 6. Theil ein. Beim Erkalten scheiden sich
daraus eine Menge kleiner, sich drüsenförmig vereinigender Nadeln
ab, die durch das Saugfilter von einer öligen, widerlich riechenden
Flüssigkeit getrennt werden. Man wäscht nun so lange mit kaltem
Wasser nach, als das Filtrat noch Rhodanreaction zeigt, presst dann
zwischen Filtrirpapier ab und trocknet bei 100°.

Den durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und schliesslich
aus Aether gereinigten Körper unterwarf ich der Elementaranalyse.
Eine Reihe sorgfältig ausgeführter Analysen ergaben folgende Re-
sultate: C 29.18, H 4.92, N 17.24, S 39.04, woraus sich die em-
pirische Formel: $C_4 H_8 N_2 S_2 O$ berechnet. Dieselbe verlangt nämlich:
C 29.26, H 4.88, N 17.07, S 39.02, O 9.76.

Lössner's Analyse hatte die Formel:

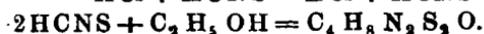
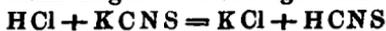


ergeben.

Der erhaltene Körper bildet kleine, weisse, seidenglänzende,
äusserst leichte Krystallnadeln von bitterem Geschmack, ohne Geruch.
Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig
in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt fällt mit
dem Zersetzungspunkt nahe zusammen und liegt zwischen 170 und 175°.

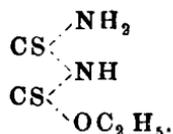
Da bei der Darstellung des Körpers der Phosphor an der Reaction
durchaus nicht direct betheiliget schien, so versuche ich ihn durch An-
wendung von Alkohol, der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt worden
war, an Stelle von Phosphorchlorür zu erhalten. In der That re-
sultirte, wie durch die äusseren Kennzeichen und die Analyse festge-
stellt wurde, derselbe Körper. Er ist zwar meistens durch gleichzeitig
entstehende Persulfoeyansäure verunreinigt, d. h. gelb gefärbt, doch
lässt er sich von derselben durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser
trennen, in welchem letztere nur schwer löslich ist.

Diese einfachere Darstellungsmethode brachte mich auf die Ver-
muthung, dass die durch Chlorwasserstoffsäure frei gemachte Sulfo-
eyansäure direct und in statu nascendi auf den Alkohol einwirke.
Die Reaction konnte dann möglicherweise folgendermassen verlaufen:



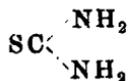
Die zuerst von Liebig und Wöhler im Jahr 1830 beobachtete
Thatsache, dass durch Einleiten von Cyansäure in Alkohole Allophan-
säureäther entstehen, legt die Möglichkeit nahe, dass sich durch Ein-
wirkung von Sulfoeyansäure analoge geschwefelte Allophansäureäther
bilden. Und in der That gestattet die durch zahlreiche, genau aus-

geführte, übereinstimmende Analysen gesicherte empirische Formel die Aufstellung einer Constitutionsformel, wie sie dem erwarteten geschwefelten Allophansäureäther zukommen würde:



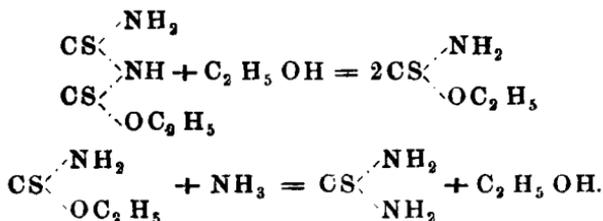
Durch die schönen Untersuchungen A. W. Hofmann's¹⁾ ist gezeigt worden, dass Allophansäureäther durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck und Temperaturerhöhung von 100° in Biuret umgewandelt werden. Ich durfte demnach hoffen, durch Einwirkung von Ammoniak ein zweifach geschwefeltes Biuret zu erhalten, wenn der von mir dargestellte Körper sich, wie ich vermuthete, wirklich als zweifach geschwefelter Allophansäureäthyläther erwies.

Zu diesem Zweck erhitzte ich den Körper mit alkoholischen Ammoniak in Röhren eingeschlossen auf etwa 100°. Nach dem Abdampfen resultirte ein weisser Körper, der anfangs in Blättchen oder Nadeln, nach öfterem Umkrystallisiren aber in Würfeln erhalten wurde. Eine Reihe von Analysen sowohl, wie mehrfach angestellte Reactionen ergaben das merkwürdige Resultat, dass derselbe nicht wie erwartet, geschwefeltes Biuret, sondern Sulfoharnstoff sei²⁾. Die Analysen ergaben: C 15.98 pCt., H 5.4 pCt., S 42.05 pCt., während die Formel des Sulfoharnstoffs



verlangt: C 15.8 pCt., H 5.26 pCt., S 42.1 pCt.

Nach den von A. W. Hofmann studirten Beziehungen zwischen Allophansäureäthern, Harnstoff, Biuret und Urethanen könnte man vermuthen, dass der geschwefelte Allophansäureäther durch Erhitzen mit Alkohol zunächst in geschwefeltes Urethan und dieses dann durch Erhitzen mit Ammoniak in Sulfoharnstoff verwandelt würde. Die Reaction verliefte dann nach den Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte IV, S. 262. Ueber Biuret und verwandte Verbindungen.

²⁾ Kolbe's Journal für praktische Chemie IX, S. 10. Volhard, über Sulfoharnstoff.

In wie weit Temperaturerhöhung oder Mengenverhältnisse von Alkohol und Ammoniak die Reaction beeinflussen, bin ich eben beschäftigt festzustellen. Ebenso will ich versuchen aus dem vorläufig als zweifach geschwefelter Allophansäureäthyläther angenommenen Körper durch Zusammenreiben mit Barythydrat das Bariumsalz einer zweifach geschwefelten Allophansäure zu erhalten. Ich hoffe durch diese, sowie andere Reactionen die Natur des Körpers sicher feststellen zu können.

Schliesslich behalte ich mir vor, Sulfoeyansäure in statu nascendi auch auf andere Alkohole einwirken zu lassen und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, den 9. März 1877.

Chemisch-physikalisches Universitäts-Laboratorium.

116. Carl Hell und A. Waldbauer: Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure.

(Eingegangen am 10. März.)

In einer mit E. Lauber gemeinschaftlich in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns als hauptsächlichstes Einwirkungsprodukt des alkoholischen Kalis auf α -Monobrombuttersäure feste, bei 70° schmelzende Crotonsäure erhalten, und zugleich Parallelversuche mit der α -Bromisobuttersäure in Aussicht gestellt. Der Umbau des hiesigen chemischen Laboratoriums hat die Ausführung dieser Arbeiten längere Zeit verzögert, so dass es uns jetzt erst möglich ist, über die dabei erhaltenen Resultate ausführlichere Mittheilung zu machen.

Als Ausgangspunkt zu diesen Versuchen diente reine Monobromisobuttersäure, welche durch Erhitzen gleicher Molekulargewichte Brom und Isobuttersäure vom Siedepunkt 154—155° in zugeschmolzenen Röhren auf 140° dargestellt wurde. Der gelblich gefärbte Inhalt der Röhren beginnt nach dem Oeffnen derselben unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung zu erstarren und durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Aether kann daraus die reine Säure erhalten werden.

Die Monobromisobuttersäure ist eine vollkommen weisse, fast geruchlose, krystallinische Masse, welche beim langsamen Verdunsten aus Aether in grösseren, tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann; sie schmilzt bei 48° zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit und erstarrt wieder bei 47.5°. Markownikoff ²⁾

¹⁾ Diese Berichte VII, 560.

²⁾ Jahresberichte 1866, 314.