

284. A. W. Hofmann: Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Isonitrile.

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

Vorgetragen vom Verfasser.

Seit ich vor etwa zehn Jahren in der Einwirkung von Chloroform oder chloroformbildenden Körpern auf Monamine eine allgemeine Reaction auffand, in welcher die Isonitrile sowohl der Fettsäurereihe als auch der aromatischen Reihe gebildet werden, habe ich mich zu wiederholten Malen mit diesen Substanzen beschäftigt, bin aber stets bald wieder von dieser Beschäftigung abgekommen, weil ich meine Arbeitsgenossen nicht allzulange mit dem auf die Dauer nahezu unerträglichen Geruche dieser Körpergruppe belästigen wollte.

In den letzten Wochen sind einige Versuche, die Thioameisensäure darzustellen, Veranlassung gewesen, das Studium der Isonitrile wieder aufzunehmen. Indem ich der Gesellschaft einige Ergebnisse mittheile, zu welchen diese Studien bereits geführt haben, ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Richard Kirchner und Hrn. William Simpson für den wahrhaft opfermüthigen Beistand zu danken, welchen die Genannten mir bei dieser Untersuchung haben leisten wollen.

Die Thioformylsäure konnte sich möglicher Weise aus den geschwefelten Formamiden gewinnen lassen, deren Darstellung bis jetzt nicht versucht worden ist, aber keine allzugrossen Schwierigkeiten zu bieten schien. Man weiss aus den schönen Untersuchungen Cahours' ¹⁾, dass die Nitrile 1 Mol. Schwefelwasserstoff zu fixiren im Stande sind und es war kaum zu bezweifeln, dass die Isonitrile unter geeigneten Bedingungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Ich habe zunächst in der aromatischen Reihe gearbeitet und zwar im directen Anschluss an die Versuche von Cahours, welcher bekanntlich das Benzonnitril durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Thiobenzamid übergeführt hat.

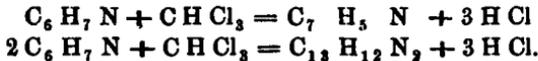
Giesst man reines Isocyanphenyl in einen mit trockenem Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon, so beobachtet man zunächst keine Veränderung, allein nach und nach verliert die Flüssigkeit die Leichtbeweglichkeit und hat sich nach Verlauf einiger Tage in eine gefärbte krystallinische Masse verwandelt, welche an der Glaswand des Gefässes fest anhaftet. Man nimmt sie in Aether auf, der sie leicht löst, und krystallisirt die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende noch unreine Substanz aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten scheiden sich zarte weiche Blättchen aus, welche alle Merkmale eines chemischen Individuums tragen. Sie stellen in der That das gesuchte Thioformanilid oder Phenylthioformamid dar.

Die Gewinnung des Isocyanphenyls im Zustande der Reinheit ist

¹⁾ Cahours'. Compt. rend. XXVII, 298.

eine umständliche und zeitraubende Operation. Der Gedanke lag daher nahe, zu versuchen, ob man nicht statt des reinen Isocyanphenyls das noch anilinhaltige Rohproduct anwenden könne, welches man bei der Einwirkung von Chloroform auf Anilin in Gegenwart von alkoholischer Kalilösung so leicht erhält. Dahin abzielende Versuche sind denn auch nicht ohne Erfolg geblieben.

Versetzt man eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Kalihydrat mit Anilin und giesst alsdann langsam Chloroform zu, so erfolgt bekanntlich eine stürmische Reaction, in welcher sich reichliche Mengen von Isocyanphenyl bilden. Ich habe bisher äquivalente Mengen der aufeinander reagirenden Körper — 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Chloroform und 3 Mol. Kalihydrat — angewendet, ohne jedoch behaupten zu wollen, dass man auf diese Weise die vortheilhafteste Ausbeute erlange; zur Ermittlung der besten Verhältnisse sind weitere Versuche im Gange. Wird dem auf die angegebene Weise erhaltenen Rohproduct nach dem Erkalten noch eine stark gesättigte alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat zugefügt, so ist bereits nach einigen Stunden eine erhebliche Menge der gesuchten Substanz entstanden. Leider bilden sich gleichzeitig andere Körper in beträchtlicher Quantität, ausserdem sind stets viel Anilin und Chloroform unverändert in der Flüssigkeit enthalten, so dass die experimentale Ausbeute an der neuen Thioverbindung sehr wesentlich hinter der theoretischen zurückbleibt. Ich habe schon früher gezeigt, dass 1 Mol. Chloroform je nach den Umständen auf 1 oder 2 Mol. Anilin einwirken kann, entweder Isocyanphenyl¹⁾ oder Methenyldiphenyldiamin²⁾ bildend:



Es ist nun gerade die letztgenannte Base, welche stets in reichlicher Quantität neben der Thioverbindung erzeugt wird.

Versetzt man die Alkohollösung, wie sie in dem eben beschriebenen Versuche erhalten wird, in der Kälte mit Wasser, so schlägt sich ein goldgelb gefärbtes Oel nieder, welches Neigung zum Krystallisiren zeigt. Dieses Oel ist ein Gemenge von Thioformanilid mit Isocyanphenyl, Methenyldiphenyldiamin, unverändertem Anilin und Chloroform. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, welche das Isocyanphenyl je nach den Umständen in Methenyldiphenyldiamin oder Anilin und Ameisensäure umsetzt, das Methenyldiphenyldiamin in schwerlösliches Chlorhydrat überführt und endlich das unangegriffene Anilin in der Form von salzsaurem Salz auflöst, verwandelt sich dieses Oel in einen Krystallbrei, der nach dem Verdampfen des Chloroforms an der Luft zu einer röthlich gefärbten krystallinischen Masse erstarrt.

¹⁾ Hofmann, Monatsber. der Berl. Akad. 1877, 655.

²⁾ Hofmann, R. Soc. Lond. Proc. IX, 229.

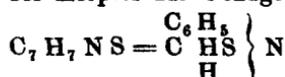
Die Mutterlauge des Oeles liefert nach der Uebersättigung mit Salzsäure beim Stehen noch einen gelblichen krystallinischen Absatz, welcher neben wenig Thioformanilid vorzugsweise das Chlorhydrat der Methenylbase enthält. In der von diesen Krystallen ablaufenden Flüssigkeit ist nur noch salzsaures Anilin gelöst.

Die Reinigung der neuen Substanz bietet keine Schwierigkeit. Die rothe krystallinische Masse mit den später abgesetzten Krystallen wird in siedendem Wasser gelöst. Da sich hierbei stets eine kleine Menge der Substanz zersetzt, so ist es wünschenswerth, diese Operation möglichst schnell auszuführen. Zweckmässig trägt man den Krystallbrei in bereits siedendes Wasser ein. Es bleibt eine kleine Menge färbender Substanzen auf dem Filter und aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten in reichlicher Menge zarte Blättchen von Thioformanilid ab, während die Mutterlauge das salzsaure Methenyldiphenyldiamin enthält. Sie wird, wenn man letzteres gewinnen will, alsbald mit Natronlauge versetzt, da sich die Methenylbase, wie ich bereits früher gezeigt habe, in saurer Lösung schnell in Ameisensäure und Anilin zerlegt.

Die mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle des Thioformanilids werden nunmehr in siedendem Alkohol gelöst, wobei noch eine kleine Menge färbender Substanzen zurückbleibt. Versetzt man die heiss filtrirte Lösung mit heissem Wasser bis sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, so erhält man beim Erkalten eine prachtvolle, aus verfilzten, nahezu weissen Nadeln bestehende Krystallisation der reinen Thioverbindung. Durch nochmalige Krystallisation aus reinem Wasser werden lange vollkommen weisse Nadeln gewonnen.

Das Thioformanilid schmilzt bei 137.5° ; allein es erleidet beim Schmelzen bereits eine partielle Zersetzung: die nahezu geruchlose Substanz entwickelt deutlich den Geruch des Isocyanphenyls, und gleichzeitig wird Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das Thioformanilid spaltet sich also in die Verbindungen, aus denen es entstanden ist. Sein Verhalten zu Lösungsmitteln ergibt sich aus der Beschreibung seiner Darstellungsweise. Bemerkenswerth ist die intensive und haftende Bitterkeit aller Lösungen. Noch verdient die Löslichkeit des Thiokörpers in kalter und selbst verdünnter Kalilauge und die unveränderte Ausfällung desselben aus dieser Lösung durch Säuren erwähnt zu werden; ein Verhalten, welches Stoff zum Nachdenken giebt. Löst man das Thioformanilid in heisser Kalilauge, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag von unverändertem Thiokörper mehr. Die Lösung enthält nunmehr Schwefelwasserstoff und Ameisensäure in der Form von Kaliumsalzen neben freiem Anilin. Dieses Verhalten darf man bei der Darstellung des Thioformanilids nicht unberücksichtigt lassen. Solange freies Alkali vorhanden ist, können die Lösungen nicht ohne sehr erheblichen Verlust zum Sieden erhitzt werden.

Die Zusammensetzung der Thioverbindung ist durch Bildungs- und Zersetzungsweise des Körpers zur Genüge gegeben. Die Formel



ist aber auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz festgestellt worden.

	Theorie.		Versuch.			
			I. 1)	II.	III.	IV.
C ₇	84	61.31	61.91	60.96	61.23	—
H ₇	7	5.11	5.45	5.46	5.46	—
N	14	10.22	—	—	—	—
S	32	23.36	—	—	—	23.70
	137	100.00.				

Was die Beziehung des Thioformanilids zu dem isomeren Thiobenzamid anlangt, so braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass sie dieselbe ist, wie die zwischen den beiden Nitrilen, aus denen sie entstehen. Wenn man die beiden letzteren durch die Formeln



darstellt, so ist die Construction der denselben entsprechenden Thioverbindungen:



Diese Formeln deuten denn auch die Spaltungen der beiden Körper an. Während das Thiobenzamid durch Kochen mit den Alkalien in Schwefelwasserstoff, Benzoësäure (Phenylameisensäure) und Ammoniak zerlegt wird, liefert das Thioformanilid, wie bereits bemerkt wurde, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure und Anilin (Phenylammoniak).

Ich beabsichtige, diese Untersuchung weiter fortzusetzen und hoffe demnächst im Stande zu sein, einerseits Mittheilungen über die Umbildungen des Thioformanilids zu machen, andererseits einige Thioformamide der übrigen Reihen zu beschreiben.

Correspondenzen.

285. H. Schiff, aus Turin, 19. Mai 1877.

Nach einer Mittheilung von Parodi und Mascazzini (Gazz. chim.) kann Zink, behufs quantitativer Bestimmung desselben, auf elektrolytischem Wege in compakter Form auf einem Platindraht ab-

1) Nur einmal umkrystallisirt.