

und denselben derartig mit Aether füllt, dass das Niveau desselben etwas über dem Wasserspiegel in der Röhre emporragt. Bläst man nunmehr mittelst einer gewöhnlichen Wassertrommel einen Luftstrom durch den Aether, so ist das Wasser innerhalb weniger Minuten in einen durchsichtigen Cylinder von Eis verwandelt. Hat man nicht lange genug geblasen, so erhält man nur eine der Form des Probirglases entsprechende Eisröhre.

Der bekannte Versuch, durch Druck in einer starken Glasröhre — dem sogenannten Compressionsfeuerzeug — Zunder zu entzünden, gelingt nicht immer, und wenn der Zunder auch schliesslich Feuer fängt, so findet man nur zu häufig, dass er nicht mehr fortglimmt, wenn man den Stempel aus der Röhre gezogen hat. Tyndall¹⁾ benutzt statt des Zunders den Dampf des Schwefelkohlenstoffs. Man kann beide mit Vortheil durch Schiessbaumwolle ersetzen. Ein Kügelchen Schiessbaumwolle von der Grösse einer Erbse entzündet sich jedesmal unter lebhafter Feuererscheinung, welche auf grosse Entfernungen hin sichtbar ist. Der Versuch könnte gefährlich werden, wollte man grössere Mengen Schiessbaumwolle in Anwendung bringen. In der angedeuteten Weise angestellt ist der Versuch ganz und gar gefahrlos. Statt der Schiessbaumwolle kann man auch Schiesspulver anwenden; die Entzündung erfolgt aber alsdann nicht mit derselben Sicherheit.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Joseph Bendix und Dr. Wilh. Will, die mich bei der Ausbildung der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

275. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Senföle und verwandte Körper.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCC I; vorgetragen vom Verfasser.)

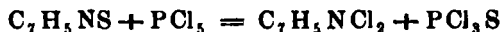
Vor einigen Jahren haben die HH. Sell und Zierold²⁾ im hiesigen Laboratorium die Einwirkung des Chlors auf das Phenylsenföl untersucht und bei dieser Gelegenheit einen sehr interessanten Körper, das Isocyanphenylchlorid, kennen gelehrt. Da sich diese Substanz als Phenylsenföl auffassen lässt, dessen Schwefelatom durch zwei Chloratome ersetzt ist,



¹⁾ Tyndall, die Wärme. 2. Aufl. 86.

²⁾ Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.

so schien eine möglicher Weise leichtere Darstellung des letzteren in der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Senföl nach der Gleichung



angedeutet. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass ein erheblicher Theil des Senföls diese Umbildung erleidet, dass sich aber gleichzeitig eine zweite Reaction vollzieht, in welcher ein anderer Theil des Senföls in ein einfachchlorirtes Derivat nach der Gleichung



umgewandelt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Substanzen kaum aufeinander ein. Auch bei 100° findet eine nur geringe Einwirkung statt. Bei 160° im geschlossenen Rohr vollzieht sich aber die Reaction mit Leichtigkeit im Verlauf von 5 bis 6 Stunden. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine gelbe Flüssigkeit, welche von grossen gelben, oft sehr schön ausgebildeten Krystallen durchsetzt ist; beim Oeffnen entweicht kein Gas.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit fängt schon unter 100° an zu sieden. Durch fractionirte Destillation lässt sie sich spalten in Phosphortrichlorid (Siedep. 75°), Phosphorsulfotrichlorid (Siedep. 125°), Isocyanphenylchlorid (Siedep. 212°) und endlich ein noch höher siedendes Product, welches erhebliche Mengen von chlorirtem Phenylsenföl (Siedep. 248°) enthält.

Chlorphenylsenföl. Die Krystalle, von welchen diese Flüssigkeit abgegossen wurde, sind ausserordentlich veränderlich; bei Zutritt von Feuchtigkeit zerfliessen sie alsbald unter Abscheidung eines Oels; in Weingeist lösen sie sich mit Leichtigkeit, allein sie können aus dieser Lösung nicht wieder erhalten werden. Wasserfreier Aether, ebenso Chloroform und Benzol lösen sie nur wenig, und es wurde versucht, die mit letzteren Flüssigkeiten gewaschenen und bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit getrockneten Krystalle zu analysiren. Die Ergebnisse der Analysen, welche starke Abweichungen zeigten, erlaubten gleichwohl den Schluss, dass hier eine Verbindung

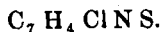


vorlag, dass also die bei der Substitution des Chlors für den Wasserstoff gebildete Salzsäure mit dem Chlorsubstitut vereinigt blieb.

Versetzt man die Krystalle mit Wasser, so wird Salzsäure von demselben aufgenommen, während das chlorirte Senföl zu Boden sinkt. Durch einen Scheidetrichter von dem Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, stellt das durch Destillation farblos gewordene Oel eine durchsichtige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, welche constant bei 248° siedet. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder

gefällt. Leitet man trocknes salzsaures Gas in die Flüssigkeit, so erstarrt sie alebald zu einer weissen krystallinischen Masse, welche, obwohl verschieden in ihrem Aussehen, gleichwohl mit den in der ursprünglichen Reaction erhaltenen Krystallen identisch zu sein scheint.

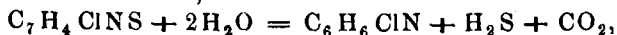
Die Flüssigkeit hat, wie bereits bemerkt, die Formel



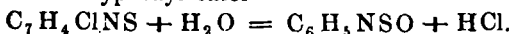
	Theorie		Versuch	
C ₇	84	49.56	48.98	—
H ₄	4	2.36	2.49	—
Cl	35.5	20.94	—	20.97
N	14	8.26	—	—
S	32	18.88	—	19.26
	169.5	100.00.		

Der Zusammensetzung nach ist der Körper ein einfach chlor-substituirtes Senföl; allein der Senfölcharakter ist in demselben ganz und gar zurückgetreten. In der That erinnert der Geruch auch nicht im Entferntesten mehr an Senföl. Auch Agentien gegenüber zeigt es nicht die Eigenschaften eines Senföls. Die Senföle fixiren bekanntlich 1 Mol. Ammoniak oder Amin, um Harnstoffe zu werden; sie vereinigen sich mit Alkoholen zu halbgeschwefelten Urethanen. Der neue Körper wird von diesen Agentien weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei 100° angegriffen, bei höherer Temperatur entstehen andere Producte. Dieses ganz abweichende Verhalten beansprucht um so mehr Interesse, da ein aus dem bei 64° schmelzenden Chloranilin von Hrn. Sima Losanitsch¹⁾ dargestelltes, mit der neuen Substanz isomeres Chlorphenylsenföle in den Traditionen der Senföle vollkommen entsprechendes Verhalten zeigt. Dasselbe gilt von dem Jodphenylsenföl, gleichfalls von Losanitsch dargestellt, wie von dem Bromphenylsenföl, welches im Augenblick von Hrn. Dennstedt im hiesigen Laboratorium näher untersucht wird.

Höchst charakteristisch ist die Wirkung des Wassers bei höherer Temperatur auf den neuen Körper, zumal in Gegenwart von Säuren. Während das Chlorphenylsenföl des Hrn. Losanitsch, der Umbildung des normalen Senföls entsprechend, in Chloranilin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt,



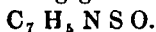
spaltet sich der durch Phosphorpentachlorid entstehende Körper in Salzsäure und in Oxyphenylsenföl



Oxyphenylsenföl. Man stellt es am bequemsten durch längeres Kochen der Rohkrystalle mit Alkohol dar, wobei die Salzsäure in der Form von Chloräthyl entweicht. Man hat das Kochen solange fort-

¹⁾ Losanitsch, diese Berichte V, 156.

zusetzen, bis auf Zusatz von verdünntem Alkali zu der alkoholischen Lösung kein Oel mehr ausgefällt wird. Versetzt man die Lösung alsdann mit Salzsäure, so scheidet sich eine ölförmige Substanz aus, welche schon nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Sie wird mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So werden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche bei 136° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle führt in der That zu der schon oben gegebenen Formel



	Theorie		Versuch		
C ₇	84	55.63	55.70	55.07	—
H ₅	5	3.31	3.77	3.82	—
N	14	9.27	—	—	—
S	32	21.19	—	—	21.15
O	16	10.60	—	—	—
	151	100.00.			

Sie lösen sich leicht in Aether, sind aber ganz unlöslich in Wasser. Die neue Verbindung zeigt den Charakter eines Phenols; sie löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in den fixen Alkalien und wird aus diesen durch Zusatz einer Säure wieder ausgefällt. Man hat also ohne Zweifel eine Hydroxylgruppe in dem Körper anzunehmen und, was immer die Constitution des chlorirten Körpers sein möge, der durch Wasser gebildet entsteht durch den Eintritt der Hydroxylgruppe an die Stelle des Chlors:

Chlorirte Verbindung $C_7 H_4 ClNS$

Hydroxylirte - $C_7 H_4(OH)NS$.

Ein solches hydroxylirtes Senföl ist bereits bekannt. Vor einigen Jahren hat Hr. Dünner¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidophenol (aus dem Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° dargestellt) eine krystallisirte Verbindung von dieser Zusammensetzung erhalten, welche neuerdings von Hrn. Bendix²⁾ durch Umsetzung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Amidophenol wieder gewonnen worden ist. Beide auf so verschiedene Weise entstandene Substanzen zeigen in der That im Verhalten eine grosse Aehnlichkeit, ihre absolute Verschiedenheit wird aber alsbald durch die grosse Differenz der Schmelzpunkte unzweifelhaft festgestellt. Die aus dem Amidophenol gebildete Substanz schmilzt erst bei 193° .

Amidosenföl. Die Beweglichkeit des Chloratoms in dem chlorirten Senföl musste begrifflicher Weise zu dem Versuche führen, die Amidogruppe dem Chlor zu substituiren. Digerirt man die chlorirte Verbindung mit alkoholischem Ammoniak bei 100° , so findet selbst

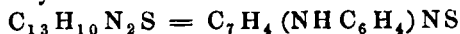
¹⁾ Dünner, diese Berichte IX, 465.

²⁾ Bendix, ebendasselbst XI, 2262.

nach mehrstündiger Einwirkung kein Austausch statt. Erhitzt man aber die Mischung nur kurze Zeit bis auf 150° oder 160° , so enthält die Flüssigkeit nunmehr Salmiak, und auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, welches schnell erstarrt. Durch Waschen mit Wasser wird der Salmiak entfernt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ziemlich gut ausgebildete Krystalle, welche schwach basische Eigenschaften besitzen. Die Analyse einer gut krystallisirten Platinverbindung führte zu der Formel



Anilidosenföl. Einige Augenblicke mit Anilin erhitzt, verwandelt sich das Chlorphenylsenföl in eine feste Krystallmasse, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157° liefert. Dieselben sind schwachbasisch; in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, geben sie ein krystallinisches Platinsalz, dessen Analyse durch die erwartete Formel



bestätigt wird.

Die eigenthümlichen Erscheinungen, welche bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Phenylsenföl beobachtet wurden, sind Veranlassung geworden, einige dem genannten Körper nahe stehende Substanzen in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Diphenylsulfoharnstoff wird vom Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur lebhaft angegriffen. Unter den Producten entsteht eine prachtvoll krystallisirende Base, welche mit der durch die Einwirkung des Anilins auf das Chlorphenylsenföl entstehenden Verbindung identisch zu sein scheint.

Auch auf die Senföle der aliphatischen Reihe — der Versuch wurde mit Aethyl- und Allylsenföl angestellt — wirkt das Phosphorpentachlorid heftig ein, allein die complicirten Producte, welche sich in diesen Reactionen bilden, ebenso wie die bei der analogen Behandlung der isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether entstehenden, sind noch nicht hinreichend entwirrt.

Ich beabsichtige diese Untersuchung, bei welcher ich mich wieder der trefflichen Unterstützung des Hrn. Dr. Carl Schotten zu erfreuen hatte, noch etwas weiter zu verfolgen, namentlich aber auch die beiden Senföle darzustellen, welche der β - und γ -Modification des Chloranilins entsprechen, in der Hoffnung, auf diese Weise nähere Aufklärung über die Natur des durch Phosphorpentachlorid entstehenden Chlorphenylsenföls zu erhalten.