

4) Es wird eine aus den HHrn. E. Baumann, A. W. Hofmann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche einig auf die Redaction der Berichte bezügliche Angelegenheiten berathen und das Ergebniss ihrer Berathungen dem Vorstande baldmöglichst mittheilen soll.

5) Es wird beschlossen, aus den im Protocoll der General-Versammlung vom 19. December 1879 entwickelten Gründen in der ordentlichen General-Versammlung des Jahres 1880 den nachstehenden Antrag auf Aenderung der Statuten zu stellen:

In § 6 der Statuten al. 1—3, welche lauten: „Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder 15 *M*. Die in Berlin wohnenden Mitglieder zahlen ausserdem einen jährlichen Beitrag von 5 *M*“, statt 15 *M* 20 *M* zu setzen,

in al. 10 und 11 desselben Paragraphen, welche lauten: „Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 200 *M* zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit“, das Wort „allgemeinen“ zu unterdrücken und 200 *M* durch 300 *M* zu ersetzen, und

al. 12 und 13 desselben Paragraphen, welche lauten: „Eine weitere Zahlung von 100 *M* befreit auch von den localen Beiträgen“, fortzulassen.

6) Um den in die Berichte sich einschleichenden Druckfehlern von vornherein nach Kräften entgegenzuarbeiten und um das Setzen zu erleichtern, wird beschlossen, auf dem Umschlage der Berichte eine Aufforderung abdrucken zu lassen, der Redaction möglichst nur sauber und auf einer Seite beschriebene Manuscripte zuzustellen.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

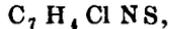
### 1. A. W. Hofmann: Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXV; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft einige Versuche über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Phenylsenföl mitgetheilt,<sup>1)</sup> welche zur Darstellung des von Sell und Zierold entdeckten Isocyanphenylchlorids unternommen, zur Entdeckung einer constant bei 248° siedenden, neuen Ver-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte, XII, 1126.

bindung geführt hatten. Diese Verbindung hatte sich durch die Analyse als ein einfach chlorirtes Senföl,



erwiesen und ich habe sie daher mit dem Namen Chlorphenylsenföl oder schlechtweg Chlorsenföl bezeichnet.

Das Chloratom in diesem Körper ist — wie ich gleichfalls bereits angedeutet habe — in hohem Grade beweglich. Durch geeignete Behandlung kann dasselbe gegen die Hydroxyl-, die Amid- und die Anilidgruppe ausgetauscht werden, indem gut charakterisirte krystallinische Verbindungen,

$\text{C}_7 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{NS}$ ,  $\text{C}_7 \text{H}_4 (\text{NH}_2) \text{NS}$  und  $\text{C}_7 \text{H}_4 (\text{NH C}_6 \text{H}_5) \text{NS}$ , entstehen.

Während der letzten Monate habe ich die Untersuchung dieses eigenthümlichen Körpers wieder aufgenommen, um seine Natur näher aufzuklären.

Ich will zunächst einige weitere Erfahrungen mittheilen, welche über die schon früher beobachteten Verbindungen gesammelt wurden.

*Chlorsenföl.* Was in erster Linie die Darstellung des chlorirten Senföls anlangt, so habe ich dieselbe auf anderen Wegen als dem bisherigen versucht. Ein langsamer Chlorstrom wurde in eine stark abgekühlte Chloroformlösung von Phenylsenföl geleitet und das Einleiten lange vor der Sättigung unterbrochen; es hatte sich nur das von Sell und Zierold entdeckte Isocyanphenylchlorid gebildet. Chlorschwefel wirkt bei erhöhter Temperatur unter Druck auf Phenylsenföl ein, allein es wurden im besten Falle nur Spuren der gesuchten Verbindung erzeugt. Ich musste also zu der Behandlung des Phenylsenföls mit Phosphorpentachlorid zurückkehren. Die beste, immerhin nicht grosse Ausbeute, etwa 18 pCt. der theoretischen, wurde erhalten, wenn man 1 Mol. Senföl mit 1 Mol. Pentachlorid auf  $160^\circ$  erhitzte. Der in den Röhren wirkende Druck scheint nicht besonders hoch zu sein; es ist keine einzige Röhre gesprungen, obwohl die Beschickung einzelner Röhren bis zu 115 g der Mischung betrug.

Das chlorirte Senföl wurde früher als eine wasserhelle Flüssigkeit beschrieben; während der kalten Wintertage ist es krystallinisch erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr  $24^\circ$ ; einmal verflüssigt, wird es nur sehr langsam wieder fest.

Zur Vervollständigung der Analyse ist seitdem auch noch die Dampfdichtebestimmung, und zwar im Anilindampf ausgeführt worden; sie ergab 82.4; die Theorie verlangt  $\frac{169.5}{2} = 84.75$ .

Die Neigung der chlorirten Verbindung, Salze zu bilden, und die geringe Beständigkeit dieser Salze ist schon früher bei der Beschreibung des salzsauren Salzes erwähnt worden. Mit concentrirter

Schwefelsäure und Salpetersäure bildet sie ebenfalls krystallinische Salze. Die concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirende Doppelsalze, die aber vom Wasser sofort unter Abscheidung von Chlorsenföl wieder zersetzt werden.

*Chlornitrosenföl.* Das Chlorsenföl lässt sich leicht nitriren. Versetzt man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure, so wird ein einfacher Nitrokörper gebildet, ohne dass das Chlor eliminirt wird. Durch Wasser wird er aus der sauren Lösung gefällt; er lässt sich leicht reinigen, da er in heissem Alkohol reichlich, in kaltem sehr wenig löslich ist. Das Chlornitrosenföl bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, welche bei  $192^{\circ}$  schmelzen; es hat keine basischen Eigenschaften mehr. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	39.16	38.76
H <sub>3</sub>	3	1.40	1.71
N <sub>2</sub>	28	13.05	—
S	32	14.92	—
Cl	35.5	16.55	16.44
O <sub>2</sub>	32	14.92	—
	214.5	100.00	---

Von rauchender Schwefelsäure wird das Chlorsenföl gleichfalls angegriffen; es entstehen zwei Producte, ein unlösliches krystallinisches, und ein lösliches, offenbar eine Sulfosäure. Sie sind nicht näher untersucht worden.

*Oxyphenylsenföl.* Es wird am bequemsten durch Kochen des Rohproductes der Reaction mit Alkohol gewonnen. Man kann es auch — aber nur schwieriger — durch die Einwirkung des Wassers auf Chlorsenföl erhalten. Chlorsenföl kann mit Wasser auf  $180^{\circ}$  erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Ueber  $200^{\circ}$  erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in Oxyfenföl; es werden aber gleichzeitig andere Producte gebildet. Neben einer braunen nicht fassbaren Materie entstehen Anilin, Salzsäure, Kohlensäure und Schwefel,

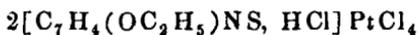


Es tritt aber gleichzeitig stets etwas Schwefelwasserstoff auf, so dass man es offenbar mit einer complexen Reaction zu thun hat.

In meiner früheren Abhandlung ist angegeben, dass diese phenolartige Verbindung in Ammoniak unlöslich sei. Neuere Versuche haben gezeigt, dass sie sich in viel Ammoniak löst. Die Lösung giebt auf Zusatz von Säure einen spärlichen Niederschlag von krystallisirtem Oxyfenföl.

*Aethyloxyfenföl.* Löst man Natrium in absolutem Alkohol auf und setzt soviel Chlorsenföl hinzu, dass 1 Chloratom auf 1 Natrium-

atom kommt, so hat sich, wenn man die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht hat, alles Chlor in der Form von Kochsalz ausgeschieden. Die von demselben abfiltrirte alkoholische Lösung enthält den Aethyläther des Oxysenföls. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt derselbe als ein Oel von angenehmem aromatischem Geruch zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 25°. Das Aethyloxysenföl besitzt schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Salzsäure; aus der Lösung fällen Platinchlorid und Goldchlorid Salze, welche in sehr schönen Prismen krystallisiren. Durch die Analyse eines solchen Platindoppelsalzes wurde die Zusammensetzung des Körpers, die sich übrigens schon aus seiner Bildungsweise ergibt, festgestellt. Der Formel



entsprechen 25.58 pCt. Platin. Der Versuch ergab 25.50 pCt.

Die einfachen wie die Doppelsalze des Aethyloxysenföls sind ebenso unbeständig wie die entsprechenden Verbindungen des Chloroxysenföls. Auch der Aether selbst zeigt nur geringe Stabilität. Man kann ihn zwar ohne Zersetzung mit Natronlauge zum Sieden erhitzen, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird er aber unter Entwicklung von Chloräthyl in Oxysenföl verwandelt.

*Acetyloxysenföl* wird erhalten, wenn Oxysenföl einige Stunden lang mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt wird. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches bald erstarrt und nur aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht, um völlig rein zu sein. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen, aus heisser Essigsäure in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 60°. Das Acetoxysenföl hat keine basischen Eigenschaften mehr. Durch Kochen mit Alkalien spaltet es sich in Essigsäure und Oxysenföl. Die aus der Darstellungsweise sich ergebende Zusammensetzung



wurde durch die Analyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	55.96	55.87
H <sub>7</sub>	7	3.63	3.82
N	14	7.25	—
S	32	16.58	—
O <sub>2</sub>	32	16.58	—
	193	100.00.	

*Amidosenföl*. Die Darstellung ist schon früher angegeben worden. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser werden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 129° schmelzen; durch langsamen Zusatz von Wasser lassen sich etwas besser ausgebildete

Krystalle gewinnen. Ganz gut krystallisirt die Verbindung aus Schwefelkohlenstoff. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden; auch gegen Agentien ist sie sehr beständig; sie lässt sich mit Säuren oder Alkalien ohne Veränderung kochen. Das Amidosenföf ist eine schwache Base, die sich nur in concentrirten Säuren löst; sie ist indessen doch noch stärker als das Chlorsenföf, wenigstens werden weder das Platin-, noch das Goldsalz durch Wasser zersetzt. Diese Salze fallen auf Zusatz von Platinchlorid und Goldchlorid zu der salzsauren Lösung krystallinisch aus. Das Goldsalz wird in besonders schönen Krystallen erhalten. Das bei 100° getrocknete Amidosenföf enthält



	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	56.00	55.76	
H <sub>6</sub>	6	4.00	4.14	
N <sub>2</sub>	28	18.67	—	
S	32	21.33	—	
	150.	100.00.		

Das *in vacuo* getrocknete Platinsalz hat die Formel:



Die Theorie verlangt 27.69 pCt. Platin; gefunden wurden 27.49 pCt.

*Anilidosenföf.* Darstellung und Eigenschaften sind schon früher angegeben worden. Ich will nur noch nachträglich bemerken, dass der Schmelzpunkt der oft umkrystallisirten Verbindung zu 159° (statt 157° wie früher angegeben ward), gefunden wurde. Auch das Anilidosenföf lässt sich unzersetzt destilliren und wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. Die bei 100° getrocknete Base enthält:



	Theorie		Versuch	
C <sub>13</sub>	156	69.03	68.83	68.89
H <sub>10</sub>	10	4.42	5.01	4.71
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	—
S	32	14.16	—	—
	226	100.00.		

Das bei 100° getrocknete Platinsalz enthält



Die Theorie verlangt 22.80 pCt. Platin; gefunden wurden 22.52 pCt.

Auch in dem oben beschriebenen Chlornitrosenföf kann das mobile Chloratom noch leicht durch die phenylirte Amidogruppe ersetzt werden. Erhitzt man das Chlornitroproduct mit Anilin, so bildet sich das salzsaure Salz dieser Base und eine in gelben, bei 247° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche noch schwach-

basische Eigenschaften besitzt. Sie ist in Salzsäure löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Die Verbindung bildet ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisirendes Platinsalz.

Die im Vorstehenden verzeichneten Ergebnisse zeigen unzweideutig — und ich habe auf diese Thatsache in meiner früheren Mittheilung bereits hingewiesen — dass das Phenylsenföl mit der Aufnahme eines Chloratoms an Stelle des Wasserstoffs die fundamentalen Eigenschaften eines Senföls vollständig eingebüsst hat. Die chlorirte Verbindung fixirt keine Amine mehr um Harnstoffe zu bilden, auch tauscht sie selbst unter dem Einflusse der kräftigsten Agentien ihren Schwefel gegen Sauerstoff nicht aus. Mit Wasser oder Salzsäure endlich unter Druck erhitzt, spaltet sie sich nicht mehr, wie dies die normalen Senföle thun, in Amin und Kohlenoxysulfid oder Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Offenbar lag hier kein einfaches Substitutionsproduct des Phenylsenföls vor.

Ich habe bereits früher betont, dass das von Sima Losanitsch<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium aus dem starren Parachloranilin dargestellte bei 64° schmelzende, mit dem durch Phosphorpentachlorid entstehenden isomere Chlorsenföl ein ganz anderes, und zwar demjenigen des normalen Senföls vollkommen analoges Verhalten zeigt. Es war nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass sich die aus dem Phenylsenföl sich ableitende Verbindung mit einem der Senföle identisch erweisen würde, welche dem Meta- und Orthochloranilin entsprechen. Es schien gleichwohl wünschenswerth, diese Frage durch den Versuch zu entscheiden. Die genannten Senföle sind bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch ein glückliches Zusammenreffen war ich im Stande, diese Lücke auszufüllen. Hr. Dr. Wilh. Will, welcher sich mit den drei isomeren Nitrochlorbenzolen beschäftigt, hatte die Güte, mir Proben dieser Substanzen zur Verfügung zu stellen, welche Hr. Dr. Paul Meyer in die entsprechenden chlorirten Aniline, Harnstoffe und Senföle verwandelt hat. Ich will die Einzelheiten dieser Versuche bei einer andern Gelegenheit veröffentlichen und hier nur die Endresultate mittheilen.

Parachloranilin vom Schmelzpunkt 70° und vom Siedepunkt 230° aus Chloracetanilid dargestellt, liefert mit Schwefelkohlenstoff einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 168° und ein starres Senföl vom Schmelzpunkt 44.5° und vom Siedepunkt 249 — 250°. Losanitsch hatte den Schmelzpunkt zu 40° angegeben, Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> hatten ihn bei 45—47° beobachtet.

Metachloranilin vom Siedepunkt 230°, aus dem bei 46° schmelzenden Chlornitrobenzol gewonnen, giebt einen Harnstoff vom Schmelz-

<sup>1)</sup> Losanitsch, diese Berichte V, 146.

<sup>2)</sup> Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. CLXXVI, 47.

punkt 121—122°, welcher bei der Destillation mit Phosphorsäure in ein flüssiges Senföl vom Siedepunkt 249—250° übergeht.

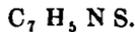
Endlich verwandelt sich Orthochloranilin vom Siedepunkt 208°, aus dem flüssigen (Ortho-) Chlornitrobenzol dargestellt, bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 145—146°, welcher mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, ein starres Senföl vom Schmelzpunkt 44—45° und vom Siedepunkt 249 bis 250° liefert. Die Senföle des Para- und Orthochloranilins zeigen also ganz dieselben Eigenschaften, und man könnte sie für identisch halten, wenn die ihnen entsprechenden Harnstoffe keine so verschiedenen Schmelzpunkte (168 und 145°) zeigten.

Die aus den drei Chloranilinen mit Hilfe des Schwefelkohlenstoffs dargestellten drei Senföle verhalten sich also — und dies ist das Ergebniss, welches für die vorliegende Untersuchung allein von Interesse ist — genau wie das normale Phenylsenföl selbst. Keines der chlorirten Phenylsenföle enthält ein mobiles Chloratom, so dass die schon an und für sich nur wenig wahrscheinliche Vermuthung, es könne eine dieser Verbindungen mit dem Körper, um dessen Untersuchung es sich handelt, identisch sein, vollständig beseitigt ist.

*Dem Phenylsenföl isomere Base.* Da die beschriebenen Versuche keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution des mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorsenföls geliefert hatten, so schien es wünschenswerth, das Chlor in dieser Verbindung wieder gegen Wasserstoff auszutauschen. Dies gelingt einfach durch Behandlung der Lösung des Chlorsenföls in concentrirter Salzsäure mit metallischem Zinn. Zur Vermeidung einer zu heftigen Reaction wird die Lösung während der Einwirkung des Zinns zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Nach Verlauf einiger Stunden giesst man Wasser auf, filtrirt von unlöslichen Zinnverbindungen ab, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und schüttelt die Flüssigkeit, nach Zerlegung des Chlorhydrats durch Alkali, mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Reductionsproduct in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit zurück. Diese Flüssigkeit, obwohl keine alkalische Reaction besitzend, ist eine gut ausgesprochene Base, welche sich sowohl in concentrirten als verdünnten Säuren löst. Die Lösungen trüben sich aber auf Zusatz von sehr viel Wasser, auch lässt sich der salzsauren Lösung ein Theil der Base durch Aether entziehen. Aus diesem Grunde liefert auch die Reduction des Chlorsenföls mit Zinn eine schlechte Ausbeute, insofern bei der Wasserstoffentwicklung und bei der Ausfällung des Metalles von dem durch die Flüssigkeit streichenden Schwefelwasserstoff trotz der Gegenwart der Säure erhebliche Mengen von Base verflüchtigt werden. Daher wird die Entchlorung weit besser durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewerkstelligt. Man digerirt in geschlossenem Rohre einige Stunden bei 100° und

erhält die theoretische Ausbeute, wenn man das Reactionsproduct mit Alkali über sättigt und die Base im Wasserdampfstrom überdestillirt. Wendet man sehr starke Jodwasserstoffsäure an, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaction, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, und enthält nun das jodwasserstoffsäure Salz der entchlorten Base.

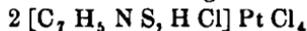
Die neue Base ist schwerer wie Wasser, in dem sie kaum löslich ist. In Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Sie hat einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, welcher entfernt an den der flüchtigen Pflanzenbasen sowie der Pyridinbasen erinnert. Sie siedet constant bei  $230^{\circ}$  und destillirt ohne Zersetzung. Beim Vermischen mit concentrirten Säuren entstehen alsbald krystallinische Salze. Die salzsaure Lösung liefert mit den Chloriden des Platins, Golds, Zinns und Quecksilbers schwerlösliche, sehr gut krystallisirte Doppelsalze. Das Platinsalz bildet wohl ausgebildete rhombische Tafeln oder Nadeln. Die neue Base hat, wie dies nach der Darstellungsweise nicht anders erwartet werden konnte, die Zusammensetzung



Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	62.22	61.89	—
H <sub>5</sub>	5	3.70	3.67	—
N	14	10.38	—	—
S	32	23.70	—	23.10
	135	100.00		

Die obenerwähnte Platinverbindung enthält



	Theorie.		Versuch.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C <sub>14</sub>	168	24.63	25.15	—	—	—	—	—	—
H <sub>12</sub>	12	1.76	2.19	—	—	—	—	—	—
S <sub>2</sub>	64	9.39	—	9.71	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	4.11	—	—	—	—	—	—	—
Cl <sub>6</sub>	213	31.32	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197	28.89	—	—	28.68	28.70	28.64	29.06	28.92
	682	100.00.							

Für die Analysen I—IV war das Platinsalz aus mit Zinn dargestellter Base bereitet worden, für Analyse V aus mit Jodwasserstoffsäure gewonnener. Der Ursprung der für Analysen VI und VII verwendeten Base wird weiter unten angegeben werden.

Das Goldsalz hat die Formel



Die Theorie verlangt 41.37 pCt. Gold; gefunden wurden 41.37 pCt.

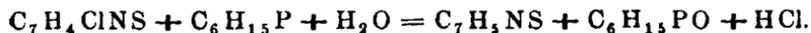
Die neue Base ist also dem Phenylsenföl und dem Phenylsulfo-  
cyanat isomer; die Siedepunkte liegen nicht erheblich aneinander:  
Sulfocyanat 231°, Phenylsenföl 222°, neue Base 230°. Allein  
auch bei der oberflächlichsten Vergleichung können die genannten  
Substanzen nicht verwechselt werden. Schon ihr Geruch ist ganz  
und gar verschieden. Was das chemische Verhalten des neuen  
Körpers anlangt, so mag noch bemerkt werden, dass sich der  
Schwefel, der im Phenylsenföl so leicht eliminirt werden kann,  
in dem isomeren Körper selbst durch Alkali und Blei nicht nach-  
weisen lässt. Auch durch Erhitzen mit frischreducirtem, metalli-  
schem Kupfer auf 250° wird die Verbindung nicht angegriffen.  
Mit Brom vereinigt sich die Base zu einem krystallinischen Addi-  
tionsproduct. Ebenso mit Jodmethyl. Die Jodmethylverbindung wird  
mit Leichtigkeit durch kurze Digestion bei 100° erhalten. Sie kry-  
stallisirt in schönen, bei 210° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser,  
besonders warmem, leicht löslich sind. In kaltem Alkohol sind sie  
schwer löslich; aus heissem lassen sie sich sehr gut umkrystallisiren.  
Die Verbindung enthält



Dieser Formel entsprechen 45.84 pCt. Jod und 11.55 pCt. Schwefel;  
gefunden wurden 45.13 pCt. Jod und 11.29 pCt. Schwefel. Das  
Additionsproduct tauscht sein Jod gegen Säuregruppen aus, allein  
durch Silberoxyd wird keine alkalische Ammoniumbase erhalten.

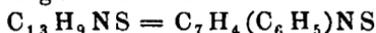
Mit Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohre einige Stunden  
lang auf 160° erhitzt, verwandelt sich die chlorfreie Base wieder in das  
Chlorsenföl zurück, aus dem sie gewonnen worden war. Wendet man  
statt des Phosphorpentachlorids Phosphorpentabromid an, so erfolgt  
ebenfalls eine Reaction, es entsteht eine bromhaltige Base, welche  
offenbar dem Chlorphenylsenföl in ihrer Zusammensetzung correspondirt.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch einer eigenthümlichen  
Ueberführung dieses letzteren in die neue Base erwähnen. Versetzt  
man Chlorsenföl bei Gegenwart von Wasser mit Triäthylphosphin,  
so erfolgt eine explosionsartige Reaction und die Lösung enthält nun-  
mehr die neue Base:

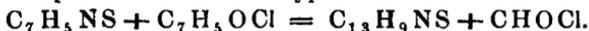


Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen gestatten trotz  
ihrer Mannichfaltigkeit keinen näheren Einblick in die Structur des  
isomeren Senföls und der Chlorverbindung, aus der es entsteht, sowie  
der übrigen in diese Reihe gehörenden Körper. Dieser wurde erst  
durch Versuche gewonnen, welche mit der Frage, um die es sich  
handelt, zunächst nur in losem Zusammenhange zu stehen schienen.

*Phenyl-phenylsenföl.* Die eigenthümliche Wirkung des Phosphor-pentachlorids auf das Phenylsenföl ist Veranlassung gewesen, das Verhalten des Senföls auch gegen andere Chloride zu prüfen. Unter andern wurde das Verhalten desselben zum Benzoylchlorid untersucht. Bei niedriger Temperatur findet keine Wirkung statt, bei sehr hohen Temperaturen aber, zwischen 250 und 300<sup>o</sup> erfolgt eine sehr complexe Reaction, es entsteht eine unerquickliche Harzmasse, aus der sich aber durch heisse Salzsäure in kleiner Menge eine neue Substanz ausziehen lässt, welche auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in feinen, gelblichweissen Krystallen ausfällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man diesen Körper in langen Nadeln von grosser Schönheit und eigenthümlichem Geruch nach Rosen und Geranien. Die Analyse führte zu einer Formel, welche denselben in enge Beziehung zu dem neuen Chlorsenföl und seinen Derivaten bringt. Die Formel

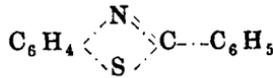


lässt ihn nämlich als ein phenylirtes Phenylsenföl erscheinen. 1 Mol. Phenylsenföl und 1 Mol. Benzoylchlorid enthalten die Elemente von 1 Mol. des neuen Körpers und 1 Mol. des hypothetischen Ameisensäurechlorids



Unter dem Einflusse der Spaltungsproducte des letzteren scheint eine erhebliche Menge Senföl tieferegreifende Umbildungen zu erleiden. Da sich die neue merkwürdige Substanz auf dem angedeuteten Wege nur in äusserst geringer Menge aus dem Phenylsenföl gewinnen lässt, so wurden mehrfache Versuche angestellt, um eine einfachere Darstellungsmethode zu ermitteln. Bei dieser Gelegenheit wurde nun die einfache Reaction aufgefunden, welche ich der Gesellschaft noch am Schlusse des vergangenen Jahres mitgetheilt habe <sup>1)</sup>. In der That ist der durch die Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid entstehende Körper nichts anderes als die ursprünglich durch Behandlung von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid gebildete Materie. Die Möglichkeit, diese Substanz in grosser Menge darzustellen — im Laufe von ein Paar Tagen gelang es, mehr als ein halbes Pfund zu gewinnen —, gestattete nun alsbald ein eingehendes Studium derselben, welches auch schnell zu einer ganz bestimmten Ansicht über ihre Constitution führte. In der oben citirten Mittheilung habe ich gezeigt, dass sich diese im Uebrigen äusserst stabile Verbindung beim Schmelzen mit Alkalien in Benzoëssäure und Anidophenylmercaptan zerlegt, und dass letzteres mit Leichtigkeit durch Benzoylchlorid in die schön krystallisirende Verbindung zurückgeführt werden kann, welche ich demgemäss als Benzenylamidophenylmercaptan, als

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XII, 2859.



anzusprechen berechtigt war.

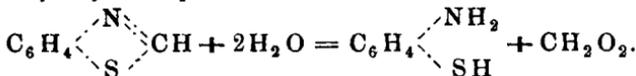
*Methenylamidophenylmercaptan.* Damit war aber nun auch ein willkommener Einblick in die Natur der mit dem Phenylsenföf isomeren Base gewonnen. Wenn sich die Constitution von Phenylsulfoeyanat und Phenylsenföf in den Formeln

$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \equiv \text{C} \text{---} \text{S}$   
spiegelt, so musste die Structur der isomeren Base in der Formel



gegeben sein, und der neue Körper naturgemäss als eine der von Ladenburg <sup>1)</sup> durch Behandlung von Orthoamidophenol gewonnenen Sauerstoffverbindung entsprechende Schwefelbase, als Methenylamidophenylmercaptan aufgefasst werden.

Die experimentale Prüfung dieser Auffassung bot keine Schwierigkeit. Im Sinne derselben musste sich die dem Phenylsenföf isomere Base unter dem Einflusse der Alkalien in Amidophenylmercaptan und Ameisensäure spalten. Andererseits musste sich der Körper aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure wieder zurückbilden lassen. Der Versuch bestätigte in willkommener Weise diese beiden Voraussetzungen. Lässt man die Base in schmelzendes Kalihydrat fließen und übersättigt die erkaltete Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, so geht bei der Destillation der Flüssigkeit verdünnte Ameisensäure über, welche durch die Reactionen mit Silber- und Quecksilbersalzen unzweideutig nachgewiesen wurde. Wird der saure Rückstand in der Retorte mit Ammoniak neutralisirt, so wird das Mercaptan in Freiheit gesetzt, oxydirt sich aber schnell an der Luft, und scheidet sich aus der Flüssigkeit allmählich in schönen Krystallen des wohlcharakterisirten Disulfids aus, welches durch sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften und durch Bestimmung des bei 93° liegenden Schmelzpunktes mit dem aus der Benzenylverbindung stammenden Disulfid des Amidophenylmercaptans identificirt wurde,



Ebenso einfach gestaltet sich die Synthese der Base aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure.

Kocht man Amidophenylmercaptan oder sein Chlorhydrat mit krystallisirbarer Ameisensäure eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler, indem man, um etwa gebildetes Disulfid in Mercaptan zurück-

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte X, 1123.

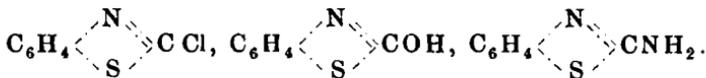
zuführen, ein Paar Stückchen Zinkblech zusetzt, so ist die Umwandlung bewerkstelligt und man braucht nach dem Uebersättigen mit Alkali nur noch einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit zu leiten, um alsbald schon in den ersten Antheilen des übergehenden Wassers die ganze Menge der reichlich gebildeten Base zu erhalten, welche sich durch den constanten Siedepunkt von  $230^{\circ}$  alsbald als völlig rein erweist. Zum Ueberfluss wurde das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz der Analyse unterworfen; die oben (S. 15) unter VI angeführten Platinprocente sind bei dieser Analyse gewonnen worden.

Zu dem beschriebenen Versuche diente das aus der Benzenylverbindung gewonnene Salzsäuresalz des Mercaptans. Dieser Weg, das Amidophenylmercaptan darzustellen, ist allerdings ein sicherer, aber auch ein sehr umständlicher. Es musste erwünscht erscheinen, einen directeren einzuschlagen. Ein solcher schien sich in der Schwefelung des Orthonitrophenols oder des Orthoamidophenols durch Phosphorsulfid zu bieten; in diesem Sinne angestellte Versuche haben indessen nicht das gewünschte Resultat geliefert. Oder aber man konnte von dem Phenylmercaptan oder Phenyldisulfid ausgehen, und diese Verbindungen nitriren und amidiren. Die Nitrirung dieser Körper ist indessen mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, und schliesslich liess sich keineswegs im Voraus bestimmen, ob man so zu einer Verbindung gelangen würde, in der sich Amido- und Sulfhydrylgruppe in der Orthostellung befinden. Viel leichter gelingt die Nitrirung des Benzolsulfosäurechlorids. Als man den durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhaltenen gutkrystallisirten Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reducirte, wurde auch wirklich ein wohl charakterisirtes Mercaptan erhalten, allein dasselbe war keine homogene Substanz, denn als man sie mit Benzoylchlorid behandelte, entstand nur eine minimale Menge der so leicht erkennbaren Benzenylverbindung, während der grössere Theil der Substanz nicht verändert wurde. Angesichts dieser Schwierigkeiten blieb kein anderer Ausweg, als auf die reine Orthonitrobenzolsulfosäure zurückzugreifen. Eine genaue Kenntniss dieser Substanz verdankt man den umfassenden Forschungen Limpricht's<sup>1)</sup>. Diese haben gelehrt, dass sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzolsulfosäure die drei isomeren Nitrosäuren bilden, dass die Metaverbindung in vorwaltender Menge auftritt, während die Para- und Orthoverbindung in verhältnissmässig geringer Quantität entstehen. Limpricht hat eine Methode angegeben, diese drei Säuren von einander zu trennen, welche zunächst auf der ungleichen Löslichkeit der Kalisalze beruht und schliesslich in der Scheidung durch Krystallisation der den drei Säuren entsprechenden Amide gipfelt. Mit einer

1) Limpricht, Ann. Chem. CLXXVII, 60.

Bereitwilligkeit, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, hat mir nun Hr. Limpricht aus seiner Sammlung Proben der drei Säuren zur Verfügung gestellt. Der Versuch hat alsbald gezeigt, dass sowohl die Metasäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt  $164^{\circ}$  entsprechend), als auch der Parasäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  entsprechend), als auch endlich die Orthosäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  entsprechend), bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit in Mercaptane übergeführt werden. Allein die Mercaptane, welche sich von der Meta- und Parasäure ableiten, werden von Säuren und Säurechloriden nicht verändert. Anders das Mercaptan der Orthosäure. Dieses erweist sich seiner Eigenschaft nach, — mit Eisenchlorid geht es schnell in das schön krystallisierende Disulfid über, — als identisch mit dem aus der Benzenylverbindung gewonnenen. Erhitzt man das salzsaure Salz dieses Mercaptans, wie es bei der Reduction des Chlorids erhalten wird, kurze Zeit mit Ameisensäure, so werden, wie man dies ja auch nicht anders erwarten konnte, durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit reichliche Mengen von Methenylamidomercaptan erhalten. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers konnten über seine Natur en Zweifel lassen. Zur Sicherheit wurde aber doch noch das Platinsalz analysirt. Die S. 15 unter VII aufgeführten Platinprocente sind in der That bei der Analyse eines so bereiteten Platinsalzes gefunden worden.

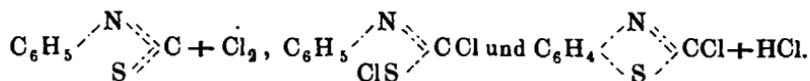
Die Constitution, welche die im Vorstehenden beschriebenen Versuche für die dem Phenylsenfölmere Base nachweisen, gehört begreiflich auch dem durch Phosphorpentachlorid entstehenden Chlorkörper, sowie sämmtlichen von diesem sich ableitenden Substanzen an. Die Chlor-, die Hydroxyl und die Amidoverbindung enthalten offenbar



Alle diese Verbindungen liefern in der That beim Schmelzen mit Alkalien Amidophenylmercaptan, die erste neben Kohlensäure Salzsäure, die zweite Kohlensäure allein, die dritte neben Kohlensäure Ammoniak. Diese Körper sind in der That die Amidophenylmercaptanderivate beziehungsweise der Chlorameisensäure, der Kohlensäure und der Carbaminsäure.

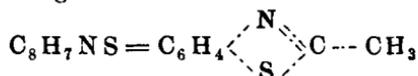
Auch die Bildung des Chlorphenylsenföls, welches die Veranlassung zu den beschriebenen Versuchen gegeben hat, findet jetzt eine einfache Erklärung. Zunächst lagern sich wohl die beiden mobilen Chloratome im Phosphorpentachlorid an Koble und Schwefel, indem sich die Doppelbindung zwischen diesen beiden Elementen löst; alsdann

tritt das Chloratom des Schwefels mit einem Atom Wasserstoff der Phenylgruppe als Salzsäure aus, wodurch der Schwefel mit der bivalenten Phenylengruppe verkettet wird. Man hat nacheinander

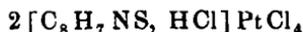


Der Gedanke lag nahe, einige Homologe der Methenylverbindung darzustellen. Dies gelingt natürlich leicht durch Behandlung des Mercaptans mit Säureanhydriden oder Säurechloriden.

*Aethenylamidophenylmercaptan* wird durch längeres Kochen des Mercaptans mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler oder besser durch Digestion mit dem Chlorid in geschlossenem Rohr bei 150° leicht erhalten. Eisessig bewirkt die Umbildung auch bei lange fortgesetztem Sieden am Rückflusskühler nicht. Die Reindarstellung der Base erfolgt genau wie die der Methenylverbindung, nämlich durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf. Was Geruch, Geschmack und chemisches Verhalten anlangt, gleicht sie vollständig der Methenylbase. Der Siedepunkt liegt bei 238°. Die Zusammensetzung



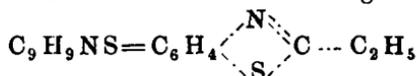
wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Dieses Salz fällt aus kalter Lösung in schönen gelben Nadeln. Aus heisser verdünnter Lösung schießen beim Erkalten prachtvolle, oft wohlausgebildete Prismen an. Der Formel



entsprechen 27.74 pCt. Platin. Gefunden wurden 27.57 pCt.

Die Aethenylverbindung ist den verschiedenen Toluylsenfölen isomer.

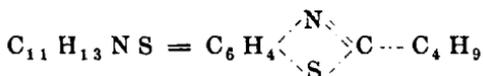
*Propenylamidophenylmercaptan*. Digerirt man das Mercaptan einige Stunden lang mit Propionylchlorid im geschlossenem Rohr bei 150°, so hat sich die Reaction in präciser Weise vollzogen. Mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destillirt, wird die Base als farblose, im Wasser untersinkende, und darin unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch erhalten. Der Siedepunkt derselben liegt bei 252°. Die Zusammensetzung



ward durch die Analyse eines in grossen Prismen krystallisirten Platinsalzes festgestellt. Die Theorie verlangt 26.69 pCt. Platin, gefunden wurden 26.47 pCt.

Die Propenylbase ist isomer mit den Senfölen der Xylidine.

*Quintenylamidophenylmercaptan.* Bei der Einwirkung des Valerylchlorids auf das Mercaptan zeigen sich alle Erscheinungen, welche man nach den bereits gesammelten Erfahrungen erwarten durfte. Im Hinblick auf den schon etwas höheren Siedepunkt des Valerylchlorids liess man Chlorid und Mercaptan am Rückflusskühler aufeinander einwirken. Es ist aber besser, den Versuch in geschlossener Röhre auszuführen. Die Darstellung der Quintenylverbindung erfolgt wie die der übrigen Basen dieser Reihe. Der Geruch der freien Base erinnert daran, dass man es mit einem Abkömmling der Valeriansäure zu thun hat. Mit der wachsenden Anzahl von Kohlenstoffatomen nimmt die Basicität der Glieder dieser Reihe von Körpern auffallend ab. Die Quintenylverbindung löst sich nur noch schwierig selbst in concentrirten Säuren. Wenn man das Platinsalz darstellen will, so muss man gleichzeitig Salzsäure und Alkohol anwenden. In der so erhaltenen Lösung wird durch Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz gefällt, dessen Analyse die Zusammensetzung des Körpers



feststellt. Das Platinsalz enthält 24.81 pCt. Platin, gefunden wurden 25.18 pCt. Die Quintenylverbindung ist den Senfölen der vierfach methylirten Aniline isomer.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass auch ein der Benzenylbase isomeres, aromatisches Senföl existirt. Es ist dies das Senföl des Amidodiphenyls, der von mir ursprünglich in den *queues d'aniline* aufgefundenen Base, welche ich vor vielen Jahren unter dem Namen Xenylamin beschrieben habe <sup>1)</sup>. Dieses Senföl ist unlängst im hiesigen Laboratorium von Hrn. C. Zimmermann dargestellt worden, welcher in der Kürze des Näheren über dasselbe berichten wird.

Hr. Dr. C. Schotten, der mich schon bei der früheren Untersuchung über die beschriebene Körpergruppe thatkräftig unterstützte, hat mir auch bei der Fortsetzung derselben seine werthvolle Hülfe geliehen. Auch Hr. N. Nagai ist bei Ausführung der Versuche auf das Eifrigste und Erfolgreichste thätig gewesen. Beiden spreche ich meinen besten Dank aus.

<sup>1)</sup> Hofmann, L. R. S. Proc. XII, 389.