

sie und sublimirt gleichzeitig in feinen, weissen Nadeln; bei rascher Destillation erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kohle.

Das Anhydrid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, zeigt dagegen den Charakter einer starken, beständigen Säure. Es löst sich leicht in Alkalien und zersetzt die Carbonate der alkalischen Erden. Gegen oxydirende Agentien ist die Verbindung weit beständiger, als die gewöhnlichen Hydrazinbasen. Von alkalischer Kupferlösung und Quecksilberoxyd wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Mit Silbernitrat giebt sie in wässeriger Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Silbersalzes, welches in der Kälte beständig ist, dagegen beim Kochen der Lösung zersetzt wird.

Am leichtesten lässt sich die Substanz durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung erkennen. Sie wird dadurch ebenso wie die übrigen Hydrazinderivate bereits in der Kälte unter Gasentwicklung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

Die Bildungsweisen der Verbindung, ihre Flüchtigkeit und ihre relativ grosse Löslichkeit in Wasser machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie das einfache, innere Anhydrid der Hydrazinbenzoesäure von der oben angenommenen Constitutionsformel ist.

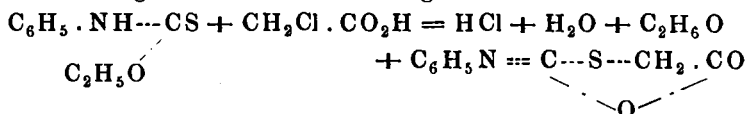
Zur Prüfung dieser Ansicht beabsichtige ich besonders das Verhalten des Körpers gegen Phosphorpentachlorid nach Analogie der Baeyer'schen Arbeiten ausführlicher zu untersuchen.

Schliesslich sage ich Hrn. Renouf für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

179. C. Liebermann: Zur Constitution der Sulfurethane.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

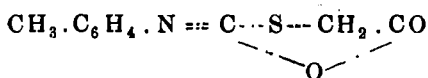
Voeltzkow und ich ¹⁾ zeigten kürzlich, dass Phenylsulfurethan und Chloressigsäure nach der Gleichung:



eine von uns Phenylsenfölglykolid benannte Substanz bilden, welcher die vorstehend angegebene Constitution zukommt, weil sie durch Barytwasser in Kohlensäure, Anilin und Sulfoglykolsäure zerfällt. Zur Verallgemeinerung der Reaction haben wir seitdem in analoger Weise

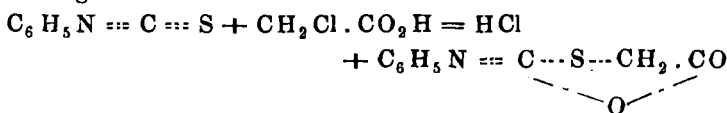
¹⁾ Diese Berichte XIII, 276.

das Paratolylsenfölyglykolid ¹⁾ dargestellt, und für dasselbe aus seiner durch kochendes Barytwasser bewirkten Zerlegung in Kohlensäure, Sulfofölykolsäure und Paratoluidin die Constitution



bestätigt.

In derselben Abhandlung hatten wir ferner dargethan, dass sich Phenylsenfölyglykolid auch direkt aus Chloressigsäure und Senföl bei Gegenwart von etwas Alkohol bilde. Dagegen mussten wir es, wegen einiger im Schmelzpunkt und der Löslichkeit beobachteter Unterschiede, noch ungewiss lassen, ob sich Phenylsenfölyglykolid so auch bei Ausschuss von Alkohol in absolut ätherischer Lösung gewinnen lasse. Die weitere Untersuchung hat nun gezeigt, dass auch die durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Senföl und Chloressigsäure erhaltene Substanz nach einigen Krystallisationen aus Alkohol und aus Wasser reines Phenylsenfölyglykolid ist, das sich hierbei also nach der Gleichung:

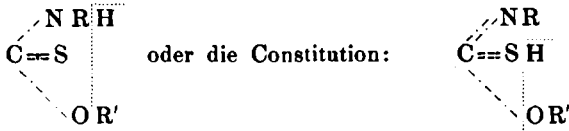


bildet. Diese Reaktion zeigt, dass der zweiwerthig gebundene Schwefel des Senföls Additionen zu veranlassen im Stande ist.

Hierdurch wird die Frage nahe gelegt, ob etwa auch andere Additionen der Senföle sich durch Vermittelung des Schwefelatoms und nicht, wie man bisher allgemein annimmt, mittelst des doppelt gebundenen Stickstoffs vollziehen. Nach dem eben Angeführten wird man die Möglichkeit beider Arten von Reaktionen zugeben müssen, aber der Eintritt der einen oder der andern wird von dem chemischen Charakter der zugeführten und addirten Verbindung abhängen. Daher kann, was im Folgenden bezüglich der Constitution der Sulfurethane gezeigt werden soll, nicht ohne Weiteres und ohne neue Untersuchungen für andere Gruppen schwefelhaltiger Verbindungen z. B. die Sulfoharnstoffe gelten.

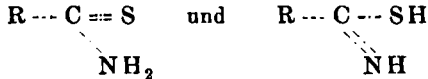
Für die Sulfurethane läuft die angeregte Frage nach dem chemischen Ort an dem die Addition der Alkohole an die Senföle stattfindet, darauf hinaus, ob ihnen die von A. W. Hofmann, dem Entdecker dieser schönen Gruppe von Verbindungen, zugeschriebene Constitution:

¹⁾ Das Nähere hierüber wird Hr. Voeltzkow später in einer besonderen Arbeit mittheilen.



zukommt. Auf die Möglichkeit der letzteren Formel habe ich bereits in einer Anmerkung zu der oben erwähnten Abhandlung hingedeutet.

Der Unterschied beider Formeln ist derselbe wie bei den Thi-
amiden von der Constitution:



und die neue Formel der Sulfurethane lässt sich auch in ganz ähnlicher Art beweisen, wie dies von Wallach für diejenige der Thi-
amide geschehen ist.

Die vorliegende Arbeit führt diesen Beweis am Phenylsulfurethan durch.

Saure Natur des Phenylsulfurethans. Sehr fein gepulvertes Phenylsulfurethan löst sich schon beim Schütteln in verdünnte kalter Alkalilauge, besser bei gelindem Erwärmen, auf und bleibt in der Kälte gelöst. Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert. Ammoniak und wässriges Aethylamin lösen es nicht. Dagegen wird Phenylsulfurethan von Barytwasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich nicht ab, aber durch Kohlensäure wird es vollständig wieder ausgefällt. Aus der Barytlösung durch Säuren gefälltes Phenylsulfurethan ist sogleich ganz rein ¹⁾ und zeigt dann den Schmelzpunkt 71 — 72°, welchen man durch blosses Umkrystallisiren des Phenylsulfurethans sonst nur langsam erreicht, wodurch sich wohl auch die etwas zu niedrige Schmelzpunktsangabe (65°) von Hofmann erklärt.

Metallverbindungen des Phenylsulfurethans. In absolut ätherischer Lösung wird Natrium von Phenylsulfurethan auch beim Erwärmen nur langsam angegriffen; schneller bei Zusatz kleiner Mengen Alkohol. In Krystallen erhält man die Natriumverbindung, wenn alkoholische Sulfurethanlösung mit starkem Natriumalkoholat eingedampft wird. Sie lösen sich in Wasser auf, aus dem dann Säuren Sulfurethan fällen. Analysirt wurde diese Verbindung nicht, da sie von der alkalischen Mutterlauge schwer vollkommen zu trennen ist.

Alkoholische Phenylsulfurethanlösung wird durch essigsaures Kupfer, Bleiessig, ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberchlorid

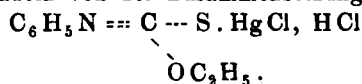
¹⁾ Eine ganz ähnliche Beobachtung über die Reinigung von Thiacetanilid durch Fällen von Natriumthiacetanilid mit Kohlensäure hat Wallach in dem mir eben zugehenden Heft 5 dieser Berichte mitgetheilt.

gefällt. Der gelbgrüne Kupferniederschlag, welcher fast sogleich missfarbig und dunkel wird, ist für die Analyse nicht brauchbar.

Phenylsulfurethanblei fällt aus der alkoholischen Lösung durch Bleiessig in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadelchen, die übrigens ein Trocknen bei höherer Temperatur nicht vertragen. Exsiccator-trocken war es $C_6H_5N \equiv C \begin{matrix} \nearrow S.pb \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$ zusammengesetzt.

Phenylsulfurethansilber. Beim Mischen nicht zu concentrirter alkoholischer Phenylsulfurethanlösung mit concentrirter ammoniakalischer Silberlösung, die mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt ist, fällt, wenn die Mischung unter guter Abkühlung geschieht, das Silbersalz als weisser käsiger Niederschlag aus, der beim Umrühren krystallinisch und gut filtrirbar wird. Aequivalente Mengen von Sulfurethan und Silbersalpeter fallen sich gegenseitig fast vollständig. Der Niederschlag ist sehr wenig lichtempfindlich und lässt sich bei 70° trocknen. Er besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5N \equiv C < \begin{matrix} SAg \\ OC_2H_5 \end{matrix}$.

Phenylsulfurethanquecksilberchlorid fällt in schönen, seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung:



Offenbar sprechen diese Verbindungen mehr zu Gunsten eines am Schwefel als am Stickstoff befindlichen, ersetzbaren Wasserstoffs. Diese Verbindungen scheinen übrigens bisher fast ganz übersehen worden zu sein; in der Literatur finde ich wenigstens nur eine beiläufige Bemerkung A. W. Hofmann's ¹⁾, dass Aethylsulfurethan sich auch aus Senföl und alkoholischem Natron bilde, wobei aber stets auch das „entsprechende Natronsalz“ entstehe, und eine Angabe von Beilstein und Kurbatow ²⁾ zur Darstellung des Parachlorphenylsulfurethans, wobei sie dasselbe aus einer alkalischen Lösung mit Säure fällen.

Phenylsulfurethanäther. Jodmethyl und Jodäthyl lassen in ätherischer Lösung Phenylsulfurethan auch bei 100° unverändert. Diese Thatsache spricht nicht grade zu Gunsten des am Stickstoff befindlichen typischen Wasserstoff's der üblichen Sulfurethanformel. Mit grosser Leichtigkeit werden dagegen Natrium-, Blei- und Silbersulfurethan von der ätherischen Lösung der Jodüre im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadhitze angegriffen. Ich habe zur Gewinnung der für die unten folgenden Versuche erforderlichen Aether hauptsächlich

¹⁾ Diese Berichte II, 117.

²⁾ Diese Berichte VII, 1490.

das Silbersalz benutzt, und die Digestion einen Tag lang fortgeführt. Die vom Jodsilber filtrirte Lösung hinterlässt dann den Sulfurethanäther beim Abdestilliren.

Phenylsulfurethanmethyläther, $C_6H_5N \equiv C < \begin{matrix} SCH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, bildet ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel, welches nicht unangenehm riecht und bei $260 - 265^\circ$ siedet ¹⁾. In Wasser ist es unlöslich, von starker Salzsäure wird es gelöst, daraus aber wieder durch Wasser gefällt. Die salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid ein in orange Nadelchen krystallisirendes, in kaltem Alkohol schwerlösliches Platindoppelsalz.

Phenylsulfurethanäthyläther, $C_6H_5N \equiv C < \begin{matrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. Aus dem Silbersalz dargestellt bleibt er lange ölig. Wird er mit einem Krystall des in gleich zu erwähnender Art gewonnenen Aethyläthers berührt, so erstarrt er zu Krystallen, welche bei $29.5 - 30.5^\circ$ schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 275° . Das Platindoppelsalz ist dem des Methyläthers ähnlich und wird beim Trocknen roth.

In einfacherer Weise können, wie ich später gefunden habe, die Aether des Phenylsulfurethans dadurch erhalten werden, dass man das Letztere in etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge löst, und mit soviel der Jodüre am aufsteigenden Kühler kocht, dass schliesslich alles Alkali abgestumpft ist. Die Umsetzung ist fast quantitativ. Die Aether scheiden sich als Oel ab ²⁾, aus dem man durch Erwärmen etwaiges überschüssiges Jodür entfernt. Der nach dieser Methode dargestellte Aethyläther wird bei Wintertemperatur bald fest. Er lässt sich dann durch Abpressen leicht reinigen. Aus Alkohol, in dem er ungemein leicht löslich ist, krystallisirt er in prachtvollen glasglänzenden Prismen bis auf den letzten Tropfen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei $29.5 - 30.5^\circ$.

Diese Aether mussten zur Erforschung der Constitution der Sulfurethane besonders geeignet erscheinen, und daher wurden die folgenden Versuche mit ihnen angestellt.

Phenylsulfurethanäthyläther und verdünnte Schwefelsäure. Man lässt die Reaktion mit dem 5 — 6-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure 4 — 5 Stunden bei 200° im zugeschmolzenen Rohr verlaufen. Je nach der Zeitdauer zeigt sich im Rohr geringerer oder stärkerer Druck. Es entweicht Kohlensäure und bei längerer Digestionszeit bisweilen etwas Schwefelwasserstoff, nach dessen Verflüchtigung aber ein in das geöffnete Rohr gehaltener, mit Bleilösung

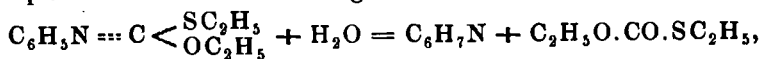
¹⁾ Ein genauere Controlle der Siedepunkte dieser Aether muss ich mir für später vorbehalten.

²⁾ Dabei bilden sich immer in kleiner Menge Krystalle, welche Diphenylharnstoff zu sein scheinen.

getränkter, Papierstreifen sich nicht mehr schwarz sondern von gebildetem Bleimerkaptid intensiv eigelb färbt. Das Rohr enthält eine beträchtliche, auf der wässrigen Schwefelsäure schwimmende, merkaptanähnlich riechende Oelschicht. Dieselbe wurde abgehoben und für sich destillirt. Hierbei schied sie sich in zwei Fraktionen, deren eine um 150°, deren andere um 250° siedete. Die letztere bestand hauptsächlich aus noch unangegriffenem Aether, in dem einige nicht näher untersuchte Krystallnadeln sichtbar waren. Die niedriger siedende Fraktion ging bei der Rektifikation, nachdem zuerst eine sehr kleine Menge Merkaptan entwichen war, der Hauptmenge nach bei 156—158° (Thermometer fast ganz im Dampf) über. Dies Oel erstarrte nicht und besass einen ungemein penetranten und anhaftenden lauchartigen Geruch. Analyse, Siedepunkt und Dampfdichte erwiesen es als Thiokohlensäureäther, $C_2H_5O \cdot CO \cdot SC_2H_5$. Um diesen Befund noch durch eine Reaktion sicher zu stellen, wurde der Thiokohlensäureäther am absteigenden Kühler mit alkoholischem Kali zusammengebracht. Sofort schied sich kohlen saures Kali ab und destillirte Merkaptan in reichlicher Menge über, dessen charakteristische Blei- und Quecksilberverbindungen dargestellt wurden.

Die aus der Zersetzung hervorgehende Base musste sich in der wässrigen, schwefelsauren Schicht befinden. Letztere wurde daher alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten eine grosse Menge Oel hinterliess. Dasselbe zeigte alle Eigenschaften, (Chlorkalk-, Isonitrilreaktion, krystallisirtes salzsaures und schwefelsaures Salz, schwerlösliches Sulfat) welche das Anilin gegenüber dem hier etwa in Betracht kommenden Aethylanilin charakterisiren. Der Siedepunkt lag fast bis zum letzten Tropfen bei 185° (Anilin 184.5°), die Acetverbindung krystallisirte in Blättchen, welche bei 114—115° schmolzen¹⁾, und die Zusammensetzung des Acetanilids zeigten.

Phenylsulfurethanäther wird demnach von verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich nach der Gleichung zersetzt:



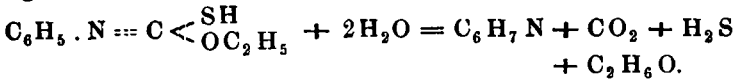
welche sehr gut mit der neuen, aber nicht mit der alten Sulfurethanformel in Einklang steht.

Des Vergleichs halber wurde Phenylsulfurethan der Reaktion mit Schwefelsäure unter denselben Bedingungen wie der Aether unterworfen. Die Reaktion geht langsamer; im Rohr herrscht starker Druck, beim Oeffnen entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Nach dem Verjagen desselben mittelst durchgeblasener Luft konnte beim Erwärmen des Rohrinhalts Merkaptan nicht nachgewiesen werden.

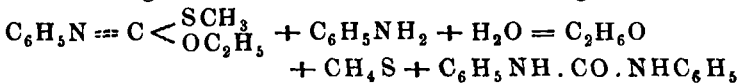
¹⁾ Dieser Schmelzpunkt des Acetanilids, der 2° höher als gewöhnlich (112—113°) angegeben wird, liegt, scheint der richtigere zu sein.

Trotzdem macht sich ein ähnlicher, höchst widriger, Geruch auch hier sehr auffallend geltend. Er rührt von kleinen Mengen Oels her, die festen Schwefel einschliessen. Die geringe Menge des Oels liess eine Untersuchung nicht zu. In der wässrigen Lösung befand sich schwefelsaures Anilin.

Im Wesentlichen ¹⁾ zerlegt sich Phenylsulfurethan nach der Gleichung:



Phenylsulfurethanmethyläther und Anilin. 1 Mol. des Ersteren und 2 Mol. des Letzteren wurden mit dem gleichen Gewicht Alkohol längere Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Reaktion verläuft sehr langsam, während derselben entwickelt sich fortwährend Merkaptan, wie man durch in den Kühler eingehängtes Bleipapier sehen kann. Beim Abdestilliren gewinnt man das Merkaptan reichlicher. Aus dem Retortenrückstande scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen ab, welche vom überschüssigen Anilin durch verdünnte Salzsäure getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 238°. Sie erwiesen sich als Diphenylharnstoff. Die Zersetzung verläuft demnach nach der Gleichung:



und stützt gleichfalls die neue Formel, da die gebräuchliche Methyl-diphenylharnstoff liefern sollte. Phenylsulfurethan entwickelt unter denselben Bedingungen langsam Schwefelwasserstoff.

Phenylsulfurethanmethyläther und alkoholisches Ammoniak. Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen, im geschlossenen Rohr bei 150°, mit dem Aether und mit Sulfurethan ausgeführt. Das mit Sulfurethanäther beschickte Rohr lässt beim Oeffnen Merkaptan, das andere Schwefelwasserstoff entweichen. Verdünnt man eine Probe jedes Rohrinhalts soweit mit Alkohol, dass Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so fällt auf Zusatz von Bleizuckerlösung aus der ersten Flüssigkeit rein gelbes Bleimerkaptid, aus der andern schwarzes Schwefelblei. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbade trennt man die entstandenen Basen von dem unangegriffenen Ausgangsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen enthielt die Schwefelsäure Anilin und eine krystallisirte Base, welche wohl Monophenylguanidin sein dürfte.

¹⁾ Die Bildung von Thiokohlensäureäthern ist durch die Formel des Sulfurethans theoretisch nicht ganz ausgeschlossen.

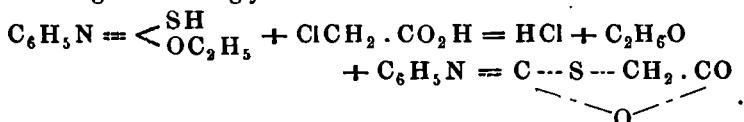
Die in der Phenylreihe gewonnenen Resultate habe ich in der Tolyreihe mit Hrn. Natanson fortzusetzen begonnen. Vorläufig haben wir gefunden, dass das Paratolylsulfurethan dieselben Löslichkeitsverhältnisse in alkalischen Mitteln wie die Phenylverbindung zeigt, und ein analoges Silbersalz $C_7H_7 \cdot N \equiv C < \begin{smallmatrix} SAg \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ liefert.

Die beschriebenen Verbindungen und Zersetzungen dürften zunächst genügen um für die Metallverbindungen und Aether der Sulfurethane die Formeln



zu begründen. Man hat dann für die Sulfurethane selbst die Wahl, ob man, wie dies Wallach für die Thiamide thut, die alte Formel beibehalten und bei der Bildung der Metallverbindungen und Aether eine Verschiebung des ersetzbaren Wasserstoffs annehmen, oder auch für die Grundsubstanzen die Formel $R \dots N \equiv C < \begin{smallmatrix} SH \\ OR' \end{smallmatrix}$, zulassen will.

Ich gebe der letzteren deshalb hier wie bei den Thiamiden den Vorzug, weil die Constitutionsformeln ein Ausdruck der Zersetzungs- und Bildungsweisen sein sollen, und weil beide Arten von Reaktionen mit den neuen Formeln nicht aber überall mehr mit den alten in Einklang sind. Für diese Formel der Sulfurethane ergibt sich dann auch die Bildung der Senfölglykolide wesentlich einfacher:



Dagegen ist die Schwierigkeit nicht zu verkennen, welche den neuen Formeln in der dann mangelnden Analogie der entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelderivate entgegensteht. Indess fehlt uns doch der Nachweis der Nothwendigkeit einer derartigen Analogie zu sehr um mit ihr allein die älteren Formeln stützen zu können. Wir werden uns vielleicht daran gewöhnen müssen, manche Gruppen von Schwefelverbindungen anders als die Sauerstoffverbindungen constituirte zu betrachten. Vielleicht gelingt es auch, die beiden verschiedenen konstituirten Gruppen, falls beide genügende Stabilität besitzen, kennen zu lernen, wie dies Wallach bis zu einem gewissen Grade für die Thiamide bereits erreicht hat.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.