

Schliesslich bemerke ich, dass der in Vorstehendem beschriebene Apparat, abgesehen von Thermoregulator und Brennern von Hrn. Schlossermeister Strack hier, Verfertiger feuerfester Schränke, zu meiner Zufriedenheit ausgeführt wurde, und auf Bestellung durch ihn bezogen werden kann. Den Thermoregulator verfertigt Werkführer Julius Ball, Fabrik Neurod (Ettlingen).

Freiburg i. B., im Juni 1880.

308. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Amidophenylmercaptans oder Sulphydranilins.

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

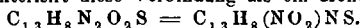
Eine Reihe aromatischer den Senfölen und Sulfoeyanaten isomerer Basen, welche ich am Schlusse des verflossenen und zu Anfang dieses Jahres beschrieben habe ¹⁾, gruppirt sich naturgemäss um das Amidophenylmercaptan, sodass es erwünscht erscheint, diesen Namen an die Spitze eines Aufsatzes zu stellen, in welchem ich weitere im Anschluss an die früheren Beobachtungen gesammelte Erfahrungen mittheilen will.

Nachdem der Versuch unzweifelhaft festgestellt hatte, dass das Benzenylderivat des Amidophenylmercaptans sowohl durch die Einwirkung der Benzoësäure oder eines geeigneten Abkömmlings derselben auf dieses, als auch durch Behandlung des Phenylbenzamid mit Schwefel ²⁾ erhalten werden könne, war vor Allem die Frage zu be-

¹⁾ Hofmann XII, 2359 u. XIII, 1.

²⁾ Bei mehrfacher Darstellung dieser schönen Verbindung in letzter Zeit, hat es sich gezeigt, dass eine kleinere Menge Schwefel sich vortheilhaft erweist, als früher verwendet wurde. Es empfiehlt sich ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 3 Th. Phenylbenzamid — früher wurden auf 1 Th. Schwefel nur 2 Th. Phenylbenzamid genommen — mehrere Stunden zu erhitzen und alsbald direct zu destilliren. Das Destillat braucht alsdann zur Entfernung kleiner Mengen von Phenylbenzamid nur noch in concentrirter Salzsäure gelöst zu werden; aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich der Körper auf Zusatz von Alkali in vollkommener Reinheit ab. 100 Th. Phenylbenzamid liefern zum wenigsten 60 Th. der Schwefelverbindung.

Noch mag hier, da ich auf die Benzenylverbindung kaum wieder zurückkommen werde, kurz bemerkt werden, dass dieselbe ohne zu zerfallen die mannichfaltigsten Veränderungen erleidet. Rauchende Salpetersäure allein übt keine Wirkung, mit einer Mischung aber von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure nitriert sie sich leicht. Das Nitroproduct fällt auf Zusatz von Wasser zunächst als Oel, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol werden hellgelbe Nadeln erhalten, welche bei 188° schmelzen. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung charakterisirt diese Verbindung als ein Mononitroderivat



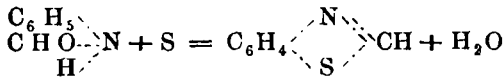
	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	60.94	60.92
Wasserstoff	8.12	3.30.

Es ist nicht untersucht worden, in welchem Theile des Körpers die Nitrirung stattgefunden hat. Die Nitrogruppe lässt sich mit Leichtigkeit reduciren; die

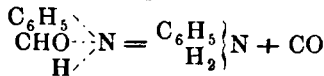
antworten, ob auch die entsprechenden Methenyl-, Aethenyl- etc. Verbindungen, welche man bisher nur aus dem Phenylsulföl oder Amidophenylmercaptan gewonnen hat, aus den phenylirten Säureamiden unter dem Einflusse des Schwefels entstehen würden. Zu dem Ende wurde zunächst das

Verhalten des Formanilids gegen Schwefel bei höherer Temperatur untersucht.

Erhitzt man Formanilid mit dem halben Gewicht Schwefel über mässigem Feuer, so entwickeln sich Ströme von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Gleichzeitig destillirt Anilin mit Spuren der Methenylbase und schliesslich bleibt in dem Ballon ein dunkel gefärbtes, flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einem amorphen, spröden Harze erstarrt. Die Methenylbase giebt sich alsbald durch den Geruch zu erkennen. Von dem in grosser Menge beigemischtem Anilin lässt sie sich trennen, wenn man das Destillat mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure versetzt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdampf leitet. Das Destillat ist von der übergelassenen Methenylbase milchig getrübt. Sie tritt aber, wie bereits bemerkt, nur in äusserst geringer Menge auf, so dass man die Base auf diese Weise nicht darstellen kann. Aus diesen Ergebnissen erhellt, dass bei der Einwirkung des Schwefels auf das Formanilid verschiedene Prozesse nebeneinander herlaufen. Eine äusserst kleine Quantität Formanilid zersetzt sich in erwünschter Weise nach der Formel:



Die grössere Menge erleidet die Umbildung, welche ich früher¹⁾ für das Formamid und namentlich für das Formanilid²⁾ nachgewiesen habe, nämlich nach der Gleichung



Der Schwefelwasserstoff gehört offenbar einer weiteren Einwirkung des Schwefels an, in welcher sich überdies Thioanilin erzeugt.

Verhalten des Acetanilids gegen Schwefel bei höherer Temperatur. Hier verläuft die Reaction wesentlich verschieden. Wird eine Mischung von Acetanilid und Schwefel im Verhältniss von 5 : 3 über

entstandene Amidoverbindung ist krystallinisch, ebenso ihr Chlorhydrat; sie sind aber nicht weiter untersucht worden.

Auch das Phosphorpentachlorid übt eine kräftige Wirkung auf den Benzylkörper. Unter Entwicklung von Salzsäure und Phosphortrichlorid entsteht ein gut krystallisirtes, chlorhaltiges Product, welches aber gleichfalls nicht genauer studirt worden ist.

¹⁾ Hofmann, Chem. Soc. J. (2) I, 72.

²⁾ Hofmann, Monatsber. d. Berl. Acad. 1866, 685.

den Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt eine heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, von denen ersterer in so hohem Grade vorwaltet, dass sich das Gas an der Mündung der Retorte anzünden lässt; gleichzeitig destillirt ein Oel, welches sich als ein Gemenge von Anilin, Essigsäure, Acetanilid und Aethenylbase zu erkennen giebt. Die Aethenylbase tritt in diesem Falle in etwas grösserer Menge auf als die Methenylbase bei der Einwirkung des Schwefels auf das Formanilid, allein die Ausbeute ist immer noch viel zu unbedeutend, als dass die Reaction für die Darstellung der Aethenylbase Verwerthung finden könnte. Dagegen beobachtet man, wie sich gegen das Ende der Operation von dem Rande der Schmelze aus ein Krystallnetz über die Wölbung der Retorte verbreitet. Es entsteht hier also noch ein anderes Product, welches bei dem entsprechenden Versuche mit Formanilid nicht auftritt.

Ich werde auf dieses Product im Folgenden eingehend zurück kommen.

Noch mag hier bemerkt werden, dass im Anschluss an die beschriebenen Versuche mit Formanilid und Acetanilid auch die Einwirkung des Schwefels auf Propionylanilid und Quintoxylanilid (Valerianilid), beide durch Behandlung von Anilin mit den betreffenden Säurechloriden erhalten, untersucht worden ist. Das Verhalten der beiden Anilide, welche schön krystallisirte Verbindungen sind, entspricht demjenigen des Acetanilids. Es entstehen nur Spuren der Propenyl- und Quintenylbasen. Aus dem Propionylanilid bildet sich überdies eine kleine Menge krystallinischen Sublimats, auf welches ich gleichfalls zurück kommen werde. Bei dem Quintoxylanilid wurde nichts Krystallinisches beobachtet.

Endlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch noch die Einwirkung des Schwefels auf das Anilid der Phenyllessigsäure studirt worden ist. Das Phenylacetanilid wird mit Leichtigkeit gewonnen, wenn man Anilin mit Phenyllessigsäure längere Zeit im Sieden erhält. Es krystallisirt in glänzenden platten Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Als diese Verbindung mit Schwefel erhitzt wurde, entwickelten sich Ströme von Schwefelwasserstoff, und nach kurzer Frist war die ganze Masse verkohlt. Salzsäure zog aus dem verkohlten Producte kaum etwas aus. Auf Zusatz von Alkali zu der salzsauren Lösung schied sich gleichwohl eine kleine Menge einer krystallisirten Materie ab, welche indessen nach dem Umkrystallisiren durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (115°) sowie durch sorgfältige Vergleichung aller Eigenschaften, namentlich des Geruchs, als die Benzenylverbindung des Amidophenylmercaptans erkannt wurde. Das auf diesem Wege vergeblich gesuchte Homologon der Benzenylverbindung lässt sich aber nach einem anderen Verfahren gewinnen, auf welches ich weiter unten zurückkommen werde.

Oxalsäure-Derivat des Amidophenylmercaptans. Es wurde bereits oben erwähnt, dass beim Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel ein krystallinisches Product im Rückstand bleibt. Um ein Maximum der Ausbeute an diesem Körper zu erhalten, muss man die Operation längere Zeit fortsetzen. Da derselbe als Ausgangspunkt für mehrfache weitere Versuche gedient hat und zu diesem Ende in grösserem Maassstabe dargestellt worden ist, so will ich den Process etwas eingehender beschreiben.

500 g Acetanilid — durch längere Digestion von 100 Th. Anilin, 65 Th. Eisessig und Abdestilliren von 20 Th. Wasser gewonnen — wurden mit 300 g Schwefelblumen gemischt, etwa 30 Stunden im Sieden erhalten, wobei die schon oben angeführte stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure eintrat, und Essigsäure, Acetanilid und Anilin, sowie ein wenig Aethenylbase überdestillirten. Nach Verlauf von 30 Stunden erlahmte die Schwefelwasserstoffentwicklung und es zeigten sich die bereits erwähnten Krystalle. Das Ende der Reaction wird überdies durch eine Wolke glänzender Flitter angezeigt, welche sich in der Retorte verbreitet. Der schwach krystallinische braune Rückstand in der Retorte, dessen Volum im Verhältniss zu dem der angewendeten Materialien auffallend vermindert erschien, wog 500 g; es waren ihm noch kleine Mengen Anilin, Acetanilid und Aethenylbase beigemischt, welche durch heissen Alkohol leicht entfernt werden konnten. Das so behandelte graugelbe Pulver (470 g) wurde nun behufs weiterer Reinigung bei sehr hoher Temperatur in einem Luftstrome sublimirt; hierbei sammelte sich in der Vorlage eine prachtvolle Krystallisation grosser, gelblich gefärbter Nadeln (175 g), welche sich nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol als völlig rein erwiesen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug schliesslich nicht mehr als etwa 23 bis 25 pCt. des angewendeten Acetanilids. Ganz erhebliche Mengen Material werden zumal bei der Sublimation zerstört, es entweichen uncondensirbare Dämpfe, während eine schwammig aufgeblasene Kohle in dem Sublimationsgefässe zurückbleibt. Es hat begreiflich nicht an Anläufen gefehlt, die Sublimation zu umgehen, allein alle Versuche, durch Anwendung von Lösungsmitteln allein einen ganz reinen Körper zu erlangen, sind bisher gescheitert, so dass man schliesslich immer wieder auf das hier geschilderte Verfahren zurückkam.

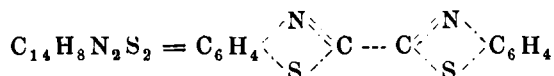
Bei späteren Darstellungen hat sich die Ausbeute an dem neuen Product bis zu 30 pCt. des angewendeten Acetanilids gesteigert.

Im reinen Zustande bildet das neue Zersetzungsproduct des Acetanilids farblose, glänzende Krystallblätter, welche bei ungefähr 300° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne namhafte Zersetzung überdestilliren. Es ist in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; am leichtesten löst es sich noch in siedendem Toluol, aus dem es beim Erkalten in mikroskopischen Prismen anschießt. Auch aus

siedendem Alkohol, in welchem indessen nur minimale Mengen löslich sind, lässt es sich krystallisiren. Alkohollösungen, wie verdünnt immer, zeigen einen intensiv bitteren Geschmack. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit eigenthümlich gelblich-grüner Farbe; durch Wasser wird er aus dieser Lösung als weisser Niederschlag gefällt. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden Werthe erhalten, welche zu der Formel C_7H_4NS führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Versuch				
C_7	84	62.69	63.21	62.44	—	—	—
H_4	4	2.99	3.34	3.07	—	—	—
N	14	10.44	—	—	10.64	—	—
S	32	23.88	—	—	—	23.33	23.46
	134	100.00					

Die Formel lässt sich indessen erst interpretiren, wenn man sie verdoppelt, für welche Verdoppelung überdies der hohe Schmelzpunkt und die Schwerflüchtigkeit des Körpers spricht. Man hat dann



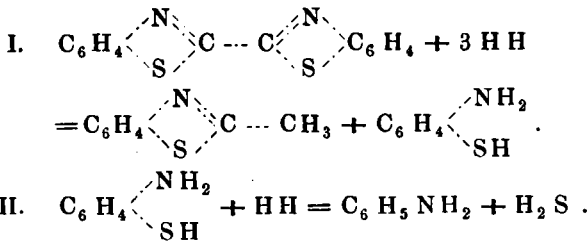
und der Körper lässt sich als ein aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure entstandenes Condensationsproduct betrachten,



Diese Auffassung findet in den Spaltungen, sowie in anderweitigen Bildungsweisen der Verbindung, willkommene Bestätigung.

Erhitzt man sie mit Kalihydrat im Oelbad auf 200°, so zerlegt sie sich in der That quantitativ in Amidophenylmercaptan und Oxalsäure.

Ebenso einfach ist die Reduction, welche der Körper durch Jodwasserstoffsäure erleidet. Mit dieser Säure und Phosphor 5 bis 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, liefert er unter Bildung von Schwefelwasserstoff Anilin und Aethenylbase. Zur Reindarstellung der letzteren wurde die schon oben erwähnte Möglichkeit benutzt, diese schwache Base durch Wasserdampf aus saurer Lösung auszutreiben. Dass hier in der That die Aethenylbase gebildet worden war, wurde durch eine Platinbestimmung noch besonders festgestellt. Das schön krystallisirte Platinsalz enthielt 27.66 pCt. Platin, während die Theorie 27.74 pCt. verlangt. Die Reaction vollzieht sich offenbar in zwei Phasen. Die Aethenylbase entsteht gleich in der ersten, unter gleichzeitiger Bildung von Amidophenylmercaptan, welches in der zweiten in Anilin und Schwefelwasserstoff zerfällt.



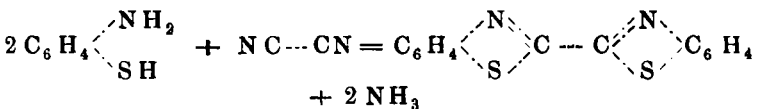
Dass sich das Amidophenylmercaptan unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure in der That in Anilin und Schwefelwasserstoff zerlegt, wurde durch besondere Versuche dargethan.

Der Gedanke lag nahe, die neue Verbindung auch aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure darzustellen. Entwässerte Oxalsäure löst sich im Mercaptan mit Leichtigkeit, allein auch nach längerem Erhitzen bildet sich der Körper nicht. Setzt man aber der Mischung beider Substanzen etwas Phosphortrichlorid zu, so erfolgt alsbald auch ohne äussere Wärmezufuhr eine heftige Reaction, indem sich Ströme von Salzsäure entwickeln. Es bleibt schliesslich ein zäher Rückstand, aus welchem beim Kochen mit Alkohol weisse Krystallblättchen aufgeschwemmt werden. Man identificirt die Substanz am besten durch die charakteristischen Sublimationserscheinungen. Der Versuch kann mit den kleinsten Mengen ausgeführt werden. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern erreichen nur wenige Krystallfitter das Deckelglas, die meisten häufen sich als leichte Umwallung in einiger Entfernung von der erhitzten Substanz auf dem untern Uhrglase an.

Statt der Oxalsäure selbst kann man auch behufs Umwandlung des Amidophenylmercaptans in das krystallisirte Condensationsproduct den Oxalsäureäthyläther anwenden. Man braucht alsdann kein Phosphortrichlorid zuzusetzen. Immer aber muss man das Gemenge beider Substanzen lange und hoch erhitzen. Selbst bei 250° nimmt die Umwandlung geraume Zeit in Anspruch.

Oxamid, welches, im Hinblick auf weiter unten mitzutheilende Ergebnisse in der Succinylreihe, ebenfalls versucht wurde, bewerkstelligt offenbar in Folge seiner Unlöslichkeit die Umwandlung nicht.

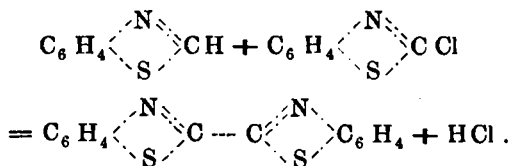
Dagegen erfolgt dieselbe mit grosser Leichtigkeit und Schnelligkeit, wenn man einen Strom von Cyangas in eine alkoholische Auflösung von Amidophenylmercaptan leitet. Schon nach wenigen Augenblicken scheiden sich in der Kälte farblose Krystallfitter des Oxalsäurederivats im Zustande vollendeter Reinheit ab, indem sich reichlich Ammoniak entwickelt.



Der Versuch, den Oxalsäurekörper durch Behandlung des Mercaptans mit Sesquichlorkohlenstoff bei hoher Temperatur zu erzeugen, hat zu keinem Ergebniss geführt.

Dagegen verdienen hier noch einige andere von dem Amidophenylmercaptan unabhängige Reactionen erwähnt zu werden, in denen man diesem Oxalsäurecondensationsproduct ebenfalls begegnet.

Wird die Methenylbase mit dem aus Phenylsenföhl durch Phosphor-pentachlorid erhaltenem Chlorsenföhl erhitzt, so bildet sich der Körper unter Ausscheidung von Salzsäure.

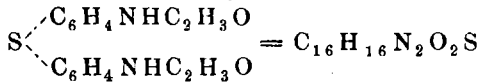


Ebenso auch, wenn man Chlorsenföhl mit Zink erhitzt; es werden dann unter Bildung von Zinkchlorid zwei Molecule des entchlorten Senföls miteinander verkettet. Das neugebildete Product bleibt mit dem Zinksalz verbunden und kann aus demselben mit Leichtigkeit durch Sublimation getrennt werden.

Auch durch Behandlung der Methenylbase mit Acetylchlorid oder mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre bei 150° entsteht das Oxalsäurecondensationsproduct. Diese Versuche wurden erst gemacht, als mein Vorrath an Methenylbase schon zur Neige ging. Die complementären Producte sind daher nicht mehr untersucht worden, und es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Bildungsprozesse zu erklären. Versuche durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin oder von Oxanilid mit Schwefel den Oxalsäurekörper darzustellen, haben zu keinem Resultate geführt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Bildungen des Oxalsäurecondensationsproductes lassen ebenso wenig wie die Metamorphosen desselben irgend welche Zweifel über die Natur dieses Körpers. Um so bedauerlicher ist es nun, dass über dem ursprünglichen Prozesse, in dem ich demselben begegnet bin und welcher des Oefteren und in ziemlich grossem Maassstabe ausgeführt worden ist, über der Einwirkung des Schwefels auf das Acetanilid, einiges Dunkel verbreitet bleibt. Was ist der Mechanismus dieser Reaction? Wenn 2 Mol. Acetanilid und 2 At. Schwefel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{S}_2$ das Material zu 1 Mol. des Oxalsäurederivats geliefert haben, so bleibt noch, über einen Atomcomplex $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2$ Rechenschaft zu geben, für dessen Zerstörung allerdings noch ein Ueberschuss von Schwefel zur Verfügung steht. Ein Theil desselben findet sich wohl in den entwickelten Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, ein Theil zumal auch in der überdestillirten Essigsäure wieder; es bleibt jedoch unentschieden, in welcher Form

der Rest von Kohlenstoff austritt, ob er in Methylmercaptan oder Methylsulfid verwandelt wird, oder ob er sich in den harzigen Producten, welche neben dem Oxalsäurederivat entstehen, wiederfindet. Schwefelkohlenstoff wird in der Reaction nicht gebildet; eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin wird durch Einleiten der sich entwickelnden Gase nicht verändert. Man könnte auch annehmen, dass sich in erster Linie ein acetylirtes Thioanilin:



bilde, welches bei der weiteren Einwirkung von Schwefel in die Oxalylverbindung, Essigsäure und Schwefelwasserstoff

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{S} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$
zerfalle. Allein abgesehen davon, dass die Quantität der in Freiheit gesetzten Essigsäure eine minimale ist, giebt diese Gleichung auch von der Entwicklung der Kohlensäure keine Rechenschaft.

Schon oben ist der Wirkung des Schwefels auf das Propionylanilid gedacht worden. Der in diesem Process gebildete Körper hätte das homologe Malonsäurecondensationsproduct sein können. Es ist aber durch genaue Versuche festgestellt worden, dass auch aus der Propionylverbindung der Oxalsäurekörper entsteht, allein in verhältnissmässig geringer Menge neben zahlreichen Nebenproducten.

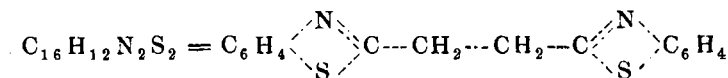
Darstellung des Amidophenylmercaptans (Orthoverbindung). Wie aus dem Vorhergehenden erhellt, ist die Ueberführung des Acetanilids in die Oxalsäureverbindung keineswegs eine einfache Operation, auch liefert dieselbe immer nur eine geringe Ausbeute, die sich im günstigsten Falle auf 30 pCt. beläuft. Gleichwohl ist das Oxalsäurederivat — weil das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung, das Acetanilid, in jeder Menge und zu billigstem Preise zu beschaffen ist, noch immer die geeignetste Verbindung, aus welcher man sich grössere Mengen von Amidophenylmercaptan bereiten kann. (Vergl. diese Berichte XIII, S. 19). In der That sind denn auch im Laufe dieser Untersuchungen mehrere Kilogramme Acetanilid, behufs der Gewinnung vom Amidophenylmercaptan in das Oxalsäurederivat übergeführt worden. Hat man letzteres im Zustande annähernder Reinheit, so bietet die Umwandlung desselben in das Mercaptan nicht die geringste Schwierigkeit. Die Schmelze mit Kaliumhydroxyd (auf 1 Thl. Substanz 3 Thl. Kaliumhydrat) im Oelbade bei einer Temperatur von 200° ist in 15 bis 20 Minuten vollendet und liefert nahezu die theoretische Ausbeute. Der Theorie nach sollte man aus 100 Thl. Oxalsäurekörper 93 Thl. Mercaptan erhalten; in mehreren Versuchen wurde bis zu 90 Thl. gewonnen. Zur Reindarstellung des Mercaptans wird die Kalischmelze mit Salzsäure neutralisirt; alsbald erscheint das ausgeschiedene Amido-

mercaptan als eine braune Flüssigkeit, welche sich bald auf der Oberfläche als homogene Schicht ansammelt. Sie wird abgehoben und destillirt, wobei sie kaum verändert wird. Die so gewonnene farblose Flüssigkeit siedet constant bei 234° . In der Kälte erstarrt sie zu farblosen Nadeln, welche bei 26° schmelzen. Das Amidophenylmercaptan muss gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden; es ist indessen im reinen Zustande keineswegs so leicht oxydirbar, wie ich früher aus der Beobachtung der noch unreinen Verbindung geschlossen hatte. (Vergl. diese Berichte XII, S. 2364.) Mit einer Auflösung von Chlorkalk in Berührung gebracht, zeigt das Amidophenylmercaptan keine Farbenveränderung.

Der Besitz einer grösseren Menge reinen Amidophenylmercaptans musste mich begreiflich zu einigen weiteren Versuchen mit diesem Körper auffordern. Wenn man bedenkt, dass man in dieser Verbindung ein Anilin vor sich hat, in welchen 1 At. Wasserstoff durch das Schwefelwasserstofffragment ersetzt ist, so erkennt man, dass sich hier eine unabsehbare Perspective eröffnet. Ich habe nur ganz wenige der in Sicht tretenden Verbindungen dargestellt.

Bernsteinsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Obwohl der Versuch, Homologe des Oxalsäurekörpers durch die Einwirkung des Schwefels auf Propionylanilid und Quintoxylianilid zu gewinnen, fehlgeschlagen war, so schien doch Aussicht vorhanden, solche Verbindungen direct aus dem Mercaptan zu erzeugen.

Nach dieser Richtung hin in der Succinylreihe angestellte Versuche waren indessen zunächst keineswegs ermutigend. Durch Erhitzen von Amidophenylmercaptan mit Bernsteinsäureanhydrid, mit Bernsteinsäureäther oder mit Bernsteinsäurechlorid konnte der angestrebte Körper nicht erhalten werden. Dagegen führte die Einwirkung des Mercaptans auf Succinamid alsbald zu dem erwünschten Resultate. Succinamid löst sich in der Wärme leicht in dem Amidomercaptan unter Ammoniakentwicklung auf. Sobald sich aus der klaren Lösung kein Ammoniak mehr entbindet, ist die Reaction zu Ende. Durch Auflösen der erstarrten Masse in heissem Alkohol und mehrfaches Umkrystallisiren des sich beim Erkalten ausscheidenden krystallinischen Productes in demselben Lösungsmittel werden schliesslich schöne, farblose Nadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkt 137° erhalten. Die Analyse zeigte, dass hier in der That das erwartete Bernsteinsäure-Condensationsproduct



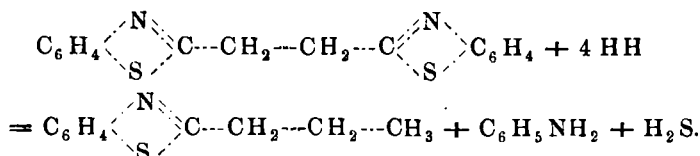
vorlag.

	Theorie		Versuch		
C ₁₆	192	64.86	64.33	—	—
H ₁₂	12	4.06	4.09	—	—
N ₂	28	9.46	—	—	—
S ₂	64	21.62	—	20.96	21.13
	296	100.00			

Der Bernsteinsäurekörper ist in Säuren löslich. Aus der heissen Lösung schießt beim Erkalten ein Chlorhydrat in citronengelben Nadeln an, welche jedoch von Wasser alsbald zerlegt werden. Die Krystalle werden weiss, indem die Base in Freiheit gesetzt wird. Die Lösung in Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein schwerlösliches, in glänzenden Flittern krystallisirendes Platinsalz, in dem aber, wahrscheinlich in Folge einer partialen Zersetzung stets etwas weniger Platin gefunden wurde, als die Theorie verlangt. Dagegen zeigte das in prächtigen gelben Nadeln krystallisirende, etwas lösliche Goldsalz genau die Zusammensetzung C₁₆H₁₂N₂S₂, HCl, AuCl₃, welche 30.97 pCt. Gold verlangt; gefunden wurden 31.06 pCt.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert die Bernsteinsäureverbindung wieder Amidophenylmercaptan; die Bernsteinsäure aber scheint weitere Veränderungen zu erleiden, wenigstens konnte sie aus der Schmelze nicht wieder gewonnen werden.

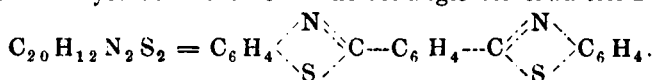
Von Interesse schien es, das Bernsteinsäurederivat durch Jodwasserstoffsäure zu reduciren. Erfolgte die Reduction in ähnlicher Weise, wie die der Oxalsäureverbindung, so durfte man die Bildung einer Quartenylbase neben Anilin erwarten.



In der That scheint auch die Reaction in diesem Sinne zu verlaufen, wenigstens wurde stets neben Anilin eine Base erhalten, deren Geruch an den der Methenyl- und Aethenylbase erinnerte, von dem sie sich aber durch die grosse Löslichkeit des Platinsalzes unterschied. Leider zeigte aber der Bernsteinsäurekörper eine so ausserordentliche Stabilität, dass sich stets nur äusserst geringe Mengen desselben zerlegten, obwohl die Digestion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor tagelang bei einer Temperatur von 250° fortgesetzt wurde. Die beiden Basen wurden, wie gewöhnlich, durch Einleiten von Wasserdampf in die saure Lösung derselben geschieden; leider reichte die minimale Menge, welche erhalten wurde, nicht einmal zur Darstellung eines Platinsalzes hin, welches hätte analysirt werden können.

Phtalsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Diese Verbindung entsteht, wenn das Amidophenylmercaptan oder dessen salzsaures Salz mit Phtalsäureanhydrid oder besser mit Phtalsäurechlorid behandelt wird. Bei der Darstellung wurden 5 g Chlorhydrat des Amidophenylmercaptans mit 6.5 g Phtalsäurechlorid erhitzt; alsbald trat eine heftige Reaction ein, indem reichliche Mengen von Salzsäure und Wasserdampf entwickelt wurden. Nach dem Erkalten wurde der glasartige amorphe Rückstand in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch sich der Phtalylkörper als gelbgefärbte zähe Masse ausschied, welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bessere Krystalle erhalten. Noch schneller gelingt die Reindarstellung, wenn man das Rohproduct der Reaction direct mit concentrirter Natronlauge kocht, welche den Ueberschuss des Phtalsäurechlorids löst, während das neue Product in Gestalt einer öligen Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser ausgekocht, abfiltrirt und mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ist letzterer concentrirt, so werden beim Erkalten dicke Prismen erhalten; aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in dünnen Nadeln. Der neue Körper löst sich auch in Aether; in Wasser, selbst in siedendem, ist er unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 112°.

Die Analyse der reinen Substanz bestätigte die erwartete Formel:

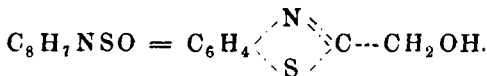


	Theorie		Versuch
C ₂₀	240	69.77	70.16
H ₁₂	12	3.49	3.88
N ₂	28	8.14	—
S ₂	64	18.60	18.77
	344	100.00	

Die Phtalylverbindung ist eine schwache Base; sie löst sich in Salzsäure mit hellgelber Farbe auf; aus der Lösung schießt nach einiger Zeit ein ziemlich schwerlösliches gut krystallisirendes Chlorhydrat an, welches aber durch Wasser leicht zersetzt wird. Die Lösung dieses Salzes liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches aber gleichfalls durch Wasser zerlegt wird. Dies ist wohl die Ursache, weshalb bei der Analyse dieses Salzes stets etwas zu wenig Platin gefunden wurde.

Glycolsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Nachdem ich das charakteristische Verhalten des Mercaptans gegen Essigsäure und Oxalsäure studirt hatte, schien es von Interesse, auch die Glycolsäure-

verbindung zu untersuchen. Dieselbe bildet sich ohne Schwierigkeit wenn man Monochloressigsäure mit Amidophenylmercaptan erwärmt. Es erfolgt eine heftige Reaction, indem Salzsäure und Wasserdampf entweichen. Nach kurzer Digestion lässt man erkalten und krystallisiert das erstarrte Reactionsproduct aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten setzen sich prachtvolle, lange, feine, spröde Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 176° ab, welcher sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr ändert. In Wasser löst sich der Körper nicht auf, ebensowenig in Salzsäure; er ist aber in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der erwarteten Zusammensetzung



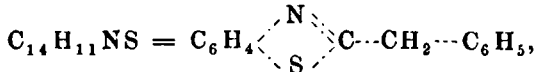
	Theorie		Versuch	
C ₈	96	58.18	57.92	—
H ₇	7	4.24	4.35	—
N	14	8.49	—	—
S	32	19.39	—	19.35
O	16	9.70	—	—
	165	100.00.		

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Verbindung wird alsbald durch das Verhalten derselben zu den Alkalien angezeigt. In Natronlauge löst sie sich mit Leichtigkeit auf und wird aus der Lösung durch Säuren wiederum krystallinisch gefällt. In Ammoniak ist der Körper nicht löslich.

Phenylessigsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Es ist bereits oben (S. 1225) kurz erwähnt worden, dass diese Verbindung durch die Einwirkung des Schwefels auf das Anilid der Phenylessigsäure nicht erhalten werden konnte. Sie bildet sich aber leicht durch Einwirkung des Phenylessigsäurechlorids auf Amidophenylmercaptan oder dessen Chlorhydrat. Das Phenylessigsäurechlorid ist eine ziemlich leicht zersetzliche Substanz, zumal wenn es destillirt wird. Man wendet daher zweckmässig das directe Product der Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid an, von welchem nur das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen entfernt worden ist. Lässt man diesen Rückstand, im Ueberschuss angewendet etwa eine Stunde lang mit salzsaurem Amidomercaptan digeriren und destillirt alsdann das Reactionsproduct, so geht eine braune Flüssigkeit über, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle bestehen zum grossen Theile aus dem Salzsäuresalz des Phenylessigsäurederivats des Amidophenylmercaptans. Löst man dieselben in Salzsäure, so scheidet sich das reine Salz nach

längerem Stehen in der Kälte in sternförmig gruppirten, hellgelben, feinen Nadeln aus.

Dieses Salz, wie die Salze dieser Klasse von Basen im Allgemeinen, zeigt nur wenig Beständigkeit, schon durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt; auch beim Liegen an der Luft, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur, entweicht Salzsäure. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base als eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche aus, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether ist. Ihre Zusammensetzung



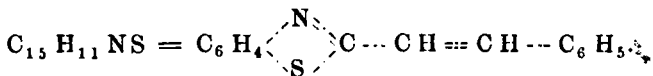
wurde durch die Analyse eines in schönen, gelben Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt, welches beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Salz und Platinchlorid erhalten wird. Das Salz krystallisirt mit 5 Mol. Wasser. Dem Platinsalze



entsprechen 20.69 pCt. Platin, gefunden wurden in dem *in vacuo* getrockneten Salze 20.51 und 20.68 pCt. Die 5 Mol. Wasser entweichen bei 100°. Der theoretische Wassergehalt beträgt 9.42 pCt., gefunden wurden 9.65 pCt. Es ist auch das bei 100° getrocknete Platinsalz analysirt worden; gefunden wurden 22.85 und 22.84 pCt. Platin, während die Theorie 22.89 pCt. verlangt.

Schmilzt man das salzsaure Salz der Base mit Alkali, so werden Amidophenylmercaptan, welches durch die Umwandlung in Disulfid erkannt wurde und Phenylessigsäure, durch ihren Schmelzpunkt (76°) identificirt, zurückgebildet.

Zimmtsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Zimmtsäure und Amidophenylmercaptan wirken mit der allergrössten Leichtigkeit schon bei gelindem Erwärmen aufeinander ein; es entwickelt sich Wasser, welches sich alsbald an dem kalten Halae des Ballons anlegt. Nachdem die Mischung einige Zeit lang auf dem Sandbade digerirt worden ist, lässt man erkalten und erhitzt das Reactionsproduct mit Natronlauge, in welcher, was von den Componenten unverändert geblieben ist, aufgelöst wird. Der ungelöst gebliebene Rückstand, mit Wasser gewaschen, und ein paar Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert dicke stark lichtbrechende Prismen, welche bei 111° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel:



	Theorie		Versuch
C ₁₅	180	75.95	75.71
H ₁₁	11	4.64	5.03
N	14	5.91	—
S	32	13.50	—
	235	100.00.	

Der Zimmtsäure-Abkömmling ist eine schwache Base; er löst sich in concentrirter Salzsäure, aber die Lösung wird durch Wasser zerlegt. Die starke Lösung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz; allein mehrfache Analysen zeigten, dass dieses Salz nicht ohne Zersetzung gewaschen werden kann.

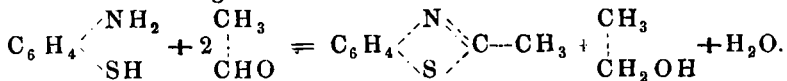
Durch Schmelzen der Base mit Kaliumhydroxyd wird das Amidophenylmercaptan zurückgebildet; die Zimmtsäure geht hierbei in Benzoësäure über.

Gelegentlich der im Vorstehenden beschriebenen Versuche über das Amidophenylmercaptan habe ich das Verhalten dieser höchst reactionsfähigen Verbindung auch noch gegen einige andere Körpergruppen mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Von den Ergebnissen meiner Versuche will ich hier nur noch die Beobachtung mittheilen, dass die durch die Einwirkung der Säuren und ihrer Chloride auf das Mercaptan gewonnenen Verbindungen auch bei der Behandlung desselben mit den zugehörigen Aldehyden und Nitrilen gebildet werden.

Als man Amidophenylmercaptan mit käuflichem Acetylaldehyd eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitze, wurde ein Reactionsproduct erhalten, welches nach dem Versetzen mit Natronlauge bei der Destillation mit Wasserdampf reichliche Mengen von Aethenylbase lieferte. Die Eigenschaften des so erhaltenen Productes stimmten mit denen des mit Hilfe des Essigsäureanhydrids oder des Acetylchlorides gewonnenen vollkommen überein. Zum Ueberflusse wurde das Platinsalz analysirt. Man erhielt 27.69 pCt. Platin, während die Theorie 27,74 pCt. verlangt.

Man kann kaum zweifeln, dass gleichzeitig Alkohol gebildet wird nach der Gleichung:



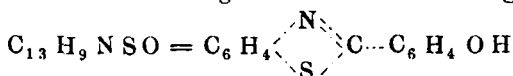
Ich will aber nicht unterlassen zu bemerken, dass der verhältnissmässig kleine Maassstab, in welchem der Versuch angestellt wurde, den experimentalen Beweis der Alkoholbildung nicht gestattet hat.

Nach diesem Ergebnisse konnte man nicht zweifeln, dass sich bei der Einwirkung des Bittermandelöls auf das Mercaptan die vielfach besprochene Benzenylverbindung bilden werde. Schon nach kurzer Digestion der beiden Substanzen am Rückflusskühler ist die Umbildung

vor sich gegangen. Das entstandene Benzenylamidophenylmercaptan wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunkts (115°) identificirt. Hier muss also als Nebenproduct Benzylalkohol entstehen.

Noch will ich endlich erwähnen, dass auch der Salicylaldehyd mit Leichtigkeit auf das Amidophenylmercaptan einwirkt. Eine Mischung beider Substanzen erstarrt schon nach kurzem Sieden zu einer gelblichen Krystallmasse. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, atlasglänzende Nadeln erhalten, welche bei 129° schmolzen. Der neue Körper ist gleichzeitig Base und Säure. In concentrirter Salzsäure löst er sich auf und erzeugt ein gut krystallisirendes Salz, welches schon durch Wasser zersetzt wird. Mit Platinchlorid liefert die Lösung einen krystallinischen Niederschlag. Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in der Verbindung bedingt ihre Löslichkeit in Alkalien. Diese Lösungen zeigen namentlich in Gegenwart von Alkohol eine sehr auffallende eigenthümliche bläuliche Fluorescenz.

Man konnte nicht zweifeln, dass hier eine hydroxylierte Benzenylverbindung vorlag, welche Hr. Eduard Schuhwirth vor Kurzem im hiesigen Laboratorium auf einem anderen Wege, nämlich durch die Einwirkung von Schwefel auf Phenylsalicylamid gewonnen hat, und über welche derselbe in der Kürze des Näheren berichten wird. Die von demselben bereits festgestellte Zusammensetzung



wurde durch die Analyse der aus dem Salicylaldehyd erzeugten, bei 100° getrockneten Substanz bestätigt.

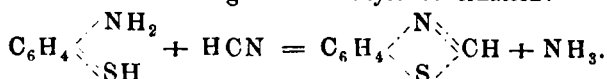
	Theorie		Versuch	
C ₁₃	156	68.72	68.34	68.54
H ₉	9	3.96	4.22	4.20
N	14	6.17	—	—
S	32	14.16	—	—
O	16	7.05	—	—
	<hr/>			
	227	100.00.		

Durch Schmelzen der Salicylsäure-Verbindung mit Kaliumhydroxyd entsteht einerseits Amidomercaptan, andererseits Salicylsäure.

Dass sich bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf das Mercaptan gleichzeitig, wie die Theorie voraussetzen lässt, Saligenin erzeuge, bleibt noch experimentell nachzuweisen.

Was schliesslich die Einwirkung der Nitrile anlangt, so konnte es nach dem was bei der Behandlung des Amidophenylmercaptans mit Cyangas beobachtet worden (vergl. S. 1228) kaum zweifelhaft sein, dass sich auch in dieser Reaction die geschwefelten Basen würden

gewinnen lassen. In der That wird denn auch bei der Wechselwirkung zwischen salzsaurem Amidophenylmercaptan und Cyankalium, alsbald unter Ammoniakentwicklung die Methenylbase erhalten:



Die Reaction vollzieht sich schon unter gewöhnlichem Druck, wenn die wässerigen Lösungen der beiden Körper gelinde mit einander erwärmt werden.

Substituirt man der Blausäure Acetonitril oder Benzonitril, so wird beziehungsweise die Aethenyl- oder die Benzenylbase erzeugt. Man muss aber in diesem Falle die beiden Bestandtheile einige Zeit lang in geschlossener Röhre bei 180° mit einander digeriren. Die beiden Basen werden alsdann aber auch in reichlicher Menge erhalten.

Mit lebhafter Dankbarkeit gedenke ich am Schlusse dieser Arbeit der trefflichen Hülfe, welche mir die HH. F. Mylius und N. Nagai bei der Ausführung derselben geleistet haben.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss der Moleculargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande von A. E. Thorpe, Fortsetzung (*Chem. soc. 1880, I, 327*), lässt sich im Auszug nicht wiedergeben. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff von Hans Jahn (*Wien, Acad. Ber. LXXX, II, 1089*). Siehe diese Berichte XIII, 127 u. 614.

Ueber die Oxydation der Haloidsalze von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 407*). Der Verfasser bespricht das Verhalten der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Metalle beim Behandeln mit Sauerstoff, Kaliumchlorat, Cbromat, Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure in der Hitze, indem er eine gedrängte Uebersicht sowohl über die bekannten als neu beobachteten Thatsachen giebt. Von letzteren sowie von den gewonnenen allgemeinen Anschauungen sind folgende hervorzuheben: Entgegen der