

Theil des hierbei gebildeten Furfurols schon mit den Dämpfen des Aethylalkohols fortgerissen wird und im Rohspiritus wiederzufinden ist, sammelt sich die Hauptmasse bei den schwerer flüchtigen Alkoholen an, und besonders reich an genanntem Aldehyd ist das Fuselöl aus dem Grunde, weil der Siedepunkt des letzteren dem des Furfurols sehr nahe kommt.

Zuletzt habe ich noch verschiedene Biere und echten Wein (je 3 Liter) mit Chloroform extrahirt und die Extrakte auf Furfurolgehalt geprüft. Die Schärfe der Reaktion wird hierbei allerdings wesentlich durch den anhängenden gelben Farbstoff beeinträchtigt, welcher auch bei sehr vorsichtigem Operiren nicht zu entfernen ist. Gleichwohl war beim Versetzen der anfangs hellgelben Probenflüssigkeiten mit Anilin und Salzsäure eine sehr deutliche Nüancirung derselben in's Rothe nicht zu verkennen, weshalb wohl die Annahme berechtigt ist, dass auch diese Getränke Furfurol, wenn auch nur in ganz geringen Quantitäten, enthalten. Im Biere ist die Gegenwart desselben schon wegen des langen Kochens der sauren Bierwürze vorauszusetzen; im Weine würde sich eine Erklärung in der langen Lagerung desselben finden lassen.

Fasst man nun alle diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

1) dass alle bisher auf die Jorissen'sche Reaktion basirten Nachweisungen von Amylalkohol als irrige Annahmen erscheinen,

2) dass es überhaupt noch kein Mittel gibt, in gegohrenen Flüssigkeiten geringe Mengen Amylalkohol mit voller Sicherheit quantitativ festzustellen und

3) dass mithin alle z. B. gegen die Verwendung des Stärkezuckers zur Weinveredelung wegen angeblich stärker stattfindender Fuselölbildung ausgesprochenen Verdächtigungen auf unsichere, resp. unrichtige Versuchsanstellungen zurückzuführen sind.

Dresden, 15. Februar 1882.

68. Rudolf Andreasch: Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulphydantoine mittelst Thioglycolsäure.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien am 1. December 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass sich Cyanamid mit Thioglycolsäure zu Sulphydantoin verbindet; es war wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaktion einer allgemeinen

¹⁾ Monatshefte für Chemie I, 442 und diese Berichte XIII, 1421.

Anwendung fähig ist, indem man sie einerseits auf substituirte Cyanamide und andererseits auf andere Thiosäuren auszudehnen suchte.

Einwirkung von Phenylcyanamid auf Thioglycolsäure;
Synthese des Phenylsulphydantoïns.

Wird eine alkoholische Lösung von Phenylcyanamid mit ungefähr der berechneten Menge Thioglycolsäure versetzt und einige Tage stehen gelassen, hierauf etwa zwei Dritttheile des Alkohols abdestillirt, so scheidet die dunkelgefärbte Lösung in der Kälte krystallinische Warzen ab, die durch Kochen mit wenig Wasser von anhängender Thioglycolsäure befreit werden können.

Zur weiteren Reinigung werden die abgeschiedenen Warzen mit etwas kalter Natronlauge verrieben, wobei sich die ganze Masse in einen Brei glänzender Schüppchen verwandelt, hierauf in die durch Wasserzusatz hergestellte Lösung Kohlensäure geleitet, wodurch ein röthlichgelber, aus mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzter Niederschlag gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bildet die Substanz glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen, die den von P. J. Meyer¹⁾ für sein aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff dargestelltes Phenylsulphydantoïn angegebenen Schmelzpunkt von 178° C. zeigen.

Auch aus den Mutterlängen der obigen Krystallwarzen lässt sich durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure ein weiterer, nicht unbedeutlicher Theil dieses Produktes gewinnen.

Die Analyse liefert Zahlen, die in der That zur Formel eines Phenylsulphydantoïns, $C_9H_8N_2SO$, stimmen.

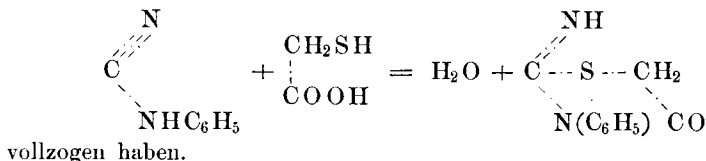
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2SO$
C	56.35	56.67 pCt.
H	4.39	4.17 »
S	16.61	16.67 »

Das erhaltene Sulphydantoïn giebt erst nach dem Kochen mit Natronlauge die bekannte Eisenreaktion der Thioglycolsäure²⁾ und erweist sich mit dem von Meyer dargestellten Körper in allen Stücken identisch.

Da dem letzteren von den beiden möglichen Formeln für ein Phenylsulphydantoïn nur die unten gebrauchte zukommen kann, muss sich der Prozess zwischen Phenylcyanamid und Thioglycolsäure gemäss der Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte X, 1965.

²⁾ Diese Berichte XII, 1385.



Allylsulphydantoïn.

Ein weiterer Versuch in der Allylreihe bestätigte auch hier die Giltigkeit der Reaktion.

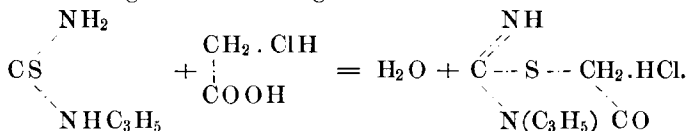
Da man bisher noch kein Allylsulphydantoïn kannte, wurde ein solches zunächst aus Chloressigsäure und Allylsulfoharnstoff dargestellt. Erwärmt man äquivalente Mengen beider Körper in ziemlich concentrirter, wässriger Lösung auf dem Wasserbade, so verliert das Gemenge bald die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung zu schwärzen; beim Erkalten erhält man eine prächtige Krystallisation von schmalen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Prismen. Auch die Mutterlaugen geben bei weiterem vorsichtigen Concentriren noch eine beträchtliche Menge dieses Körpers, den man mit etwas Alkohol von anhängender Flüssigkeit befreit und nach dem Abpressen aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Kochen oder längeres Verweilen auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, weil sich die Substanz dabei leicht unter Abscheidung öligler Tropfen zersetzt.

Der Körper bildet hübsche, glasglänzende, zu concentrischen Drusen vereinigte Prismen, oder bei rascher Krystallisation zarte, weisse Nadeln, deren Lösung, mit Silbernitrat versetzt, sofort Chlor-silber abscheidet und mit Natronlauge gekocht, die Thioglycolsäure-reaktion giebt.

Dadurch ist die Substanz als die Salzsäureverbindung des Allylsulphydantoïns charakterisirt, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₉ ClN ₂ SO
C	37.19	37.40 pCt.
H	4.85	4.67 »
N	14.30	14.55 »
Cl	18.16	18.44 »

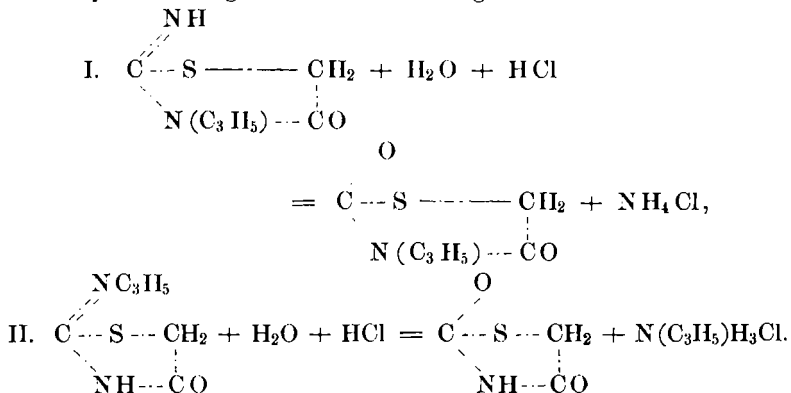
Die Bildung desselben erfolgt nach dem Schema:



Eigentlich sind zwei isomere Allylsulphydantoïne möglich; ich habe aber von den beiden möglichen Formeln der oben angeführten den Vorzug aus folgenden Gründen gegeben:

Krystallisirt man nämlich den Körper öfters um oder kocht man ihn längere Zeit im Kölbchen, so scheiden sich beim Erkalten ölige Tropfen ab, die sich der Flüssigkeit durch Aether entziehen lassen. Der Aetherrückstand bildet ein gelblich gefärbtes Oel, das selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrt. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält dann nur noch Salmiak. Diese Zersetzung ist jedenfalls ein der Spaltung des gewöhnlichen Sulfhydatoins in Senfölessigsäure und Ammoniak analoger Vorgang.

Da nun bei der Zerlegung des Allylsulfhydatoins Ammoniak neben dem öligen Körper, der, obwohl er nicht in einen für die Analyse tauglichen Zustand übergeführt werden konnte, doch als die entsprechende Allylsenfölessigsäure anzusprechen sein dürfte, auftritt, muss demselben die obige Formel (I) beigelegt werden, da ja der isomere Körper (II) bei der analogen Zersetzung Allylaminchlorhydrat und gewöhnliche Senfölessigsäure liefern müsste:



Behandelt man das Allylsulfhydatoinchlorhydrat in wässriger Lösung mit Silberoxyd, oder verdampft man die Lösung nach dem genauen Neutralisiren mit Natronlauge am Wasserbade, so erhält man das freie Allylsulfhydatoin, im letzteren Falle mit Kochsalz gemischt, das man am besten durch verdünnten Alkohol entfernt. Dasselbe bildet entweder amorphe, weisse Krusten oder beim langsamen Erkalten einer concentrirten Lösung warzenförmige, aus zarten, mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Krystalle.

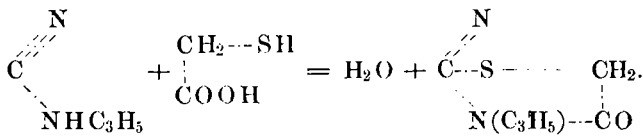
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$
N	17.47	17.95 pCt.

Das Allylsulfhydatoin ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich; mit Salzsäure eingedunstet, hinterbleiben die Krystallnadeln des Chlorhydrates, und mit Lauge gekocht, entsteht Thioglycolsäure.

Um das Allylsulphydantoïn nach der anderen Methode zu erzeugen, musste man Thioglycolsäure auf Allylcyanamid einwirken lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Lösung von Thiosinamin so lange mit wohl ausgewaschenem, aufgeschlemmten Quecksilberoxyd versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einem Stückchen Filtrirpapier mit ammoniakalischer Silberlösung betupft, keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber mehr bildet. Das nun Allylcyanamid enthaltende Filtrat wurde mit Thioglycolsäure versetzt, nach mehrtägigem Stehen einige Zeit gekocht, dann im Wasserbade eingedampft, der rückständige Syrup mit verdünnter Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet. Von dem zurückbleibenden Krystallbrei wurde die Mutterlauge durch etwas Alkohol entfernt und derselbe hierauf aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen, weissen Nadeln stimmten im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ganz mit dem nach der früheren Methode erhaltenen Allylsulphydantoïnchlorhydrat überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$
Cl	18.67	18.44 pCt.

Es verläuft also auch zwischen dem Allylcyanamid und der Thioglycolsäure der Process in der erwarteten Weise:



Ich habe auch die Einwirkung einer anderen Thiosäure, der Schwefelmilchsäure, auf Cyanamid versucht, aber trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen zu keinem fassbaren Produkte kommen können, was wohl zum Theil in der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure, für welche ich die von Claësson¹⁾ hervorgehobene, der Thioglycolsäure gemeinschaftliche Eisenreaktion bestätigen kann, begründet sein mag.

69. Julius Thomsen: Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Constitution des Benzol.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Herr Professor Louis Henry ist so freundlich gewesen, mir für eine thermochemische Untersuchung eine Probe reines Dipropargyl zu überlassen, und ich wurde dadurch in den Stand gesetzt, die Verbrennungswärme dieses höchst interessanten Körpers zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 411.