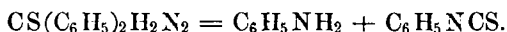


187. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Senföle.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVI; vorgetr. vom Verf.)

Das Studium der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylsenföl, über welches ich vor einiger Zeit berichtet habe¹⁾, sowie auf andere Senföle, welches mich noch beschäftigt, hat meine Aufmerksamkeit der Darstellung dieser merkwürdigen Verbindungen wieder zugelenkt.

Was zunächst die aromatischen Senföle anlangt, so ist ihre Darstellung im Principe dieselbe geblieben, welche ich vor Jahren kennen gelehrt habe²⁾. Nur in die Handhabung derselben hat die Erfahrung einige Verbesserungen eingeführt. Noch immer dienen die zweifach substituirten Sulfoharnstoffe der aromatischen Amine, welche man so leicht durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Amine erhält, als Ausgangspunkte. Durch Entziehung von 1 Mol. Monamin entstehen die Senföle. So liefert der Diphenylsulfoharnstoff die Verbindung, an welcher ich die Reaction zuerst erprobt, Anilin und Phenylsenföl:



Zur Fixirung des Anilins bediente ich mich der wasserfreien Phosphorsäure oder der gasförmigen Salzsäure. Später haben Merz und Weith³⁾ gezeigt, dass man statt der gasförmigen Salzsäure auch concentrirte flüssige Salzsäure in Anwendung bringen kann; durch anhaltendes Kochen mit dieser Säure liefert der Sulfoharnstoff reichliche Mengen, etwa 79 pCt. der theoretischen Ausbeute, von Phenylsenföl, und es muss diese Modification als eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens angesehen werden. Allein die Umsetzung, welche sich bei dem Diphenylsulfoharnstoff mit solcher Leichtigkeit vollzieht, erfolgt bei vielen Harnstoffen so schwierig, dass man in der Mehrzahl von Fällen auf diese Darstellungsweise geradezu verzichten muss. Diese Erfahrung wurde schon von Merz und Weith gemacht, als sie das Senföl des Paratoluidins darstellen wollten; sie erhielten es erst, als sie den Ditolylsulfoharnstoff mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140—150° erhitzen. Ich kann diese Erfahrung bestätigen, und sie gilt auch für die Senföle der beiden Naphtylamine.

In neuerer Zeit ist mehr oder weniger concentrirte Schwefelsäure zur Senföldarstellung vorgeschlagen worden. So empfiehlt Lachmann⁴⁾ für die Darstellung des Paratolylsenföls Kochen

1) Hofmann, diese Berichte XII, 1126 und XIII, 8.

2) Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX, 274.

3) Merz u. Weith, Zeitschr. f. Chem. N. F. 1869, 589.

4) Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 26.

des Harnstoffs mit einer Mischung von 4 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute wird nicht angegeben. Liebermann und Natanson¹⁾ haben sich gleichfalls der Schwefelsäure bedient, aber sie wendeten sie verdünnter an ($2 \text{H}_2\text{SO}_4$ auf $5 \text{H}_2\text{O}$) und erhitzten dann in geschlossener Röhre 5—6 Stunden lang auf 160° . Nach ihrer Angabe konnten auf diese Weise bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Ich habe gleichfalls die Schwefelsäure benutzt und den Angaben der genannten Forscher entsprechende Erscheinungen beobachtet. Die Schwefelsäure hat indessen den Nachtheil, dass sie, einigermaassen concentrirt angewendet, stets zur Entwicklung erheblicher Mengen von schwefeliger Säure, also zur Zerstörung einen Theils der Substanz, Veranlassung giebt, während sie verdünnt, — wenigstens bei gewöhnlichem Drucke, — die Spaltung kaum besser als die Salzsäure bewerkstelligt.

Angesichts dieser Schwierigkeiten habe ich in der letzten Zeit das Verhalten der aromatischen Sulfoharnstoffe gegen eine concentrirte Phosphorsäurelösung geprüft, und es hat sich gezeigt, dass diese die Zerlegung des Sulfoharnstoffs mit einer Leichtigkeit und Sicherheit bewirkt, welche nichts zu wünschen übrig lassen, und zwar hat sich dieses Verfahren bis jetzt bei allen aromatischen Monaminen bewährt, welche geprüft worden sind, nämlich beim Anilin, bei dem Ortho- und Paratoluidin, bei den Xylidinen und dem α - und β -Naphthylamin. In allen Fällen wurden über 90 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen, in einzelnen Fällen nahezu die theoretische Ausbeute selbst.

Die zur Darstellung des Senföls zu verwendende Phosphorsäure braucht natürlich nicht rein zu sein; die, welche bei meinen Versuchen gedient hat, war von Hrn. Dr. Bannow als Nebenproduct erhalten worden; sie hatte eine Vol.-Gew. von 1.7 und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 63 pCt. Phosphorsäureanhydrid, was ungefähr einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, welche 61.9 pCt. Anhydrid enthält. Man wendet auf 1 Theil Harnstoff etwa 2—3 Theile der flüssigen Phosphorsäure an. Die Mischung wird in einem Ballon mit Rückflusskühler auf einem Drahtnetze erhitzt, bis das Anfangs ziemlich starke Aufschäumen aufhört, was bei Anwendung von 30—40 g nur ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Das Senföl braucht alsdann nur noch mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Rückstande das als Phosphat fixirte Amin durch ein Alkali in Freiheit gesetzt zu werden.

¹⁾ Liebermann und Natanson, diese Berichte XIII, 1576.