

ammonium eine grüne Lösung, welche nach kurzer Zeit einen Niederschlag giebt, der mit Schwefelammonium oder mit Alkohol gewaschen werden konnte. Derselbe ist in reinem Wasser mit rother Farbe löslich und stellt, wie schon Berzelius zeigte, das Eisensulfomolybdänat dar.

Im Allgemeinen stimmte die Löslichkeit der verschiedenen Metalle in den Sulfosalzen der Alkalien mit der Löslichkeit der Sulfosalze der ersteren, wie sie von Berzelius, Rammelsberg und anderen untersucht worden sind, überein, doch liegen einmal über die Sulfostannate der schweren Metalle keine ausführlichen Angaben vor; ferner glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass in manchen Fällen die näheren Umstände, besonders mit Rücksicht auf die quantitativen Trennungen mit Schwefelalkalien, jedenfalls nicht genügend untersucht worden sind.

Ich behalte mir vor in einer nächsten Mittheilung über wegen des Semesterschlusses unabgeschlossen gebliebene Versuche über die Sulfosalze der schweren Metalle und deren Löslichkeit zu berichten.

Prag, im August 1883.

380. Karl Mainzer: Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharbstoffe durch Säuren.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, werden eine Reihe von gemischten aromatischen Schwefelharbstoffen beim Erhitzen mit Salzsäure so zersetzt, dass jeweilen zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Als wünschenswerth erschien, die Spaltungsversuche auch auf noch andere ähnliche Schwefelharbstoffe auszudehnen, um so sicher festzustellen, ob die erwähnten Reaktionsverhältnisse wirklich durchgehender Art sind oder aber auch Ausnahmen stattfinden.

Ich hielt mich bei diesen weiteren Versuchen an das neue Verfahren von A. W. Hofmann²⁾, aromatische Schwefelharbstoffe unter Benutzung von Phosphorsäure auf Senföle zu verarbeiten.

Zuerst habe ich, um mit den Besonderheiten des Hofmann'schen Verfahrens vertraut zu werden, einige schon bekannte Senföle dargestellt.

Auf einen Gewichtstheil Schwefelharbstoff wurden durchweg, nach Vorschrift, ungefähr $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile einer Phosphorsäure von 62—63 pCt. Anhydridgehalt angewandt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1412.

²⁾ Diese Berichte XV, 985.

Während ich bei der Bereitung des *p*-Tolylsenföls auf 30 g Diparotylschwefelharnstoff nie mehr als 77 pCt. der theoretischen Ausbeute an Senföls erhielt, wurde mit kleineren Mengen Schwefelharnstoff nahezu der theoretische Betrag erzielt.

Vorzüglich eingehend habe ich mich mit der Darstellung der isomeren zwei Naphtylsenföle beschäftigt, deren ich bei der Synthese von später beschriebenen gemischten Schwefelharnstoffen wiederholt bedurfte.

Die grösste Ausbeute an solchen Senfölen ergab sich, wenn 10 g des jeweiligen benutzten Schwefelharnstoffs nicht mehr als etwa 10 Minuten, vom Beginn des Aufschäumens der Masse an, unter Rückfluss mit Phosphorsäure erhitzt wurden.

10 g α -Dinaphtylschwefelharnstoff ergaben 5.5 g α -Naphtylsenföls.

10 g β -Dinaphtylschwefelharnstoff lieferten nahezu 4 g β -Naphtylsenföls¹⁾, während 3 g Schwefelharnstoff unzersetzt blieben.

Uebrigens sei hervorgehoben, dass die Zersetzung der verschiedenen Schwefelharnstoffe wie durch Salzsäure so auch durch Phosphorsäure ganz unterschiedlich rasch vor sich geht. Die Senföle ihrerseits gerathen durch die überschüssige heisse Phosphorsäure, und zwar zum Theil ziemlich schnell, in weitere Reaktion. Daher ist es bei der Darstellung eines neuen Senföls rathsam, in erster Linie durch Vorversuche auszumitteln, bei welcher Zeitdauer des Erhitzens das Senföls am reichlichsten erhalten wird.

Ganz besonders leicht wird durch Phosphorsäure und zwar unter reichlicher Senfölbildung der Diorthotylschwefelharnstoff gespalten.

22 g des Schwefelharnstoff erwiesen sich nach 10 Minuten rückfließendem Sieden mit 55 g Phosphorsäurelösung als vollständig zersetzt.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging zunächst klares Oel über, später folgte eine feste, krystallinische Substanz, welche übrigens auch im klaren Oele nach einigem Stehen erschien und nahe bis zur Bildung einer breiigen Masse sich vermehrte.

¹⁾ Zum Umkrystallisiren des β -Naphtylsenföls darf nicht wohl Alkohol genommen werden, sondern ist Petroleumäther anzuwenden. Der Alkohol wirkt nämlich schon bei seinem Siedepunkt auf das β -Naphtylsenföls so ein, dass β -Naphtylsulfurethan entsteht. Das Urethan konnte aus den Mutterlaugenkrystallisationen leicht in farblosen Prismen erhalten werden, welche den von Cosiner angegebenen Schmelzpunkt 96—97° zeigten (diese Berichte XIV, 62).

Lässt man α -Naphtylsenföls und 95 procentigen Alkohol anhaltend, etwa 35—40 Stunden, unter Rückfluss sieden, so geht erstere Substanz vollständig in Sulfurethan über. Schmelzpunkt wie oben mitgetheilt. Auch stimmte der Schwefelgehalt des Präparats auf β -Naphtylsulfurethan.

Gefunden 14.00 pCt. Schwefel, berechnet für das β -Naphtylsulfurethan 13.85 pCt.

Die abfiltrirte und umkrystallisirte Substanz schmolz bei 150.5°, während der Schmelzpunkt des Diorthotolylschwefelharnstoffs¹⁾ (aus *o*-Toluidin und *o*-Tolylsenföl), nach meiner Bestimmung bei 156° liegt. Scheinbar war solcher Harnstoff, obschon noch nicht in völlig reinem Zustande, zurückerhalten worden. Dieser Annahme entsprach auch der Schwefelgehalt des krystallinischen Körpers.

Gefunden 13.57 pCt. Schwefel; berechnet für *o*-Tolylsenföl 21.47 pCt., für Diorthotolylschwefelharnstoff 12.50 pCt. Schwefel.

Das Senföl versiedete bei 228—236° und schiedien besonders die letzten Theile des Destillats nach und nach recht reichlich nadelige bis blätterige Bildungen aus.

Aehnliche Erscheinungen, allerdings nicht angenähert in demselben Betrag, waren mir übrigens auch bei der Darstellung des *o*-Tolylsenföls, unter Anwendung von Salzsäure begegnet.

Ich fand, was schon Lachmann²⁾ hervorhebt, dass das destillirte Senföl Krystallfitter abscheidet und allem Anschein nach nur schwierig rein erhalten werden kann.

Das nachgewiesene Auftreten von Schwefelharnstoff bei der Darstellung von *o*-Tolylsenföl mit Phosphorsäure musste natürlich zu der Annahme rufen, dass das Phosphat des *o*-Toluidins (aus Schwefelharnstoff) beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung, selbst wenn stark überschüssige Säure zugegen ist, doch Base verliert, welche im Destillat mit dem Senföl wieder Schwefelharnstoff bildet.

Dem ist in der That so.

10 g *o*-Toluidin wurden mit sehr stark überschüssiger Phosphorsäure vier Stunden lang, unter Durchleiten von Wasserdampf, destillirt. — Das unter Ausschütteln mit Aether verarbeitete Destillat lieferte 0.59 g *o*-Toluidin. Sdp. 195—198°.

In gleicher Weise unternahm ich auch einen Versuch mit überschüssiger Salzsäure, erhielt aber nur Spuren von *o*-Toluidin.

Unter solchen Umständen möchte es, wenigstens bei der Darstellung mancher Senföle, rathsam sein, das Reaktionsprodukt des Schwefelharnstoffs mit der Phosphorsäure nicht ohne Weiteres, sondern erst nach Zusatz von Salzsäure, zu destilliren.

A priori war vorauszusetzen, dass die Phosphorsäure auf die gemischten Schwefelharnstoffe nicht anders einwirken würde, wie die Salzsäure. Dies ist, wenigstens soweit aus zwei Beispielen sich ersehen lässt, auch wirklich der Fall.

¹⁾ Ador und Rilliet, diese Berichte XII, 2301, Schmp. 156°.

Berger, diese Berichte XII, 1854, Schmb. 158°.

Girard, diese Berichte IV, 985, Schmp. 166°.

Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 14, Schmp. 166°.

²⁾ Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 15.

Der Phenyl- β -naphtylschwefelharnstoff, sowie der *p*-Tolyl- α -naphtylschwefelharnstoff, deren Spaltung durch Salzsäure ich schon früher besprochen habe, lieferten auch mit Phosphorsäure ganz übereinstimmend je zwei Senföle und zwei Amine.

Ich habe die folgenden disubstituirten, gemischten Schwefelharnstoffe auf ihr Verhalten zu Phosphorsäure untersucht:

Phenäthyl-phenylschwefelharnstoff,
 Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff,
 Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl-phenäthylschwefelharnstoff,
 Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

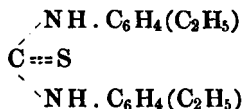
Zur Darstellung dieser Schwefelharnstoffe bedurfte ich, ausser schon bekannter Senföle, das noch nicht beschriebene Phenäthyl- und Phenisobutylsenföl. Letzteres ist im hiesigen Laboratorium zuerst von Hrn. Pahl erhalten worden, der darüber später mittheilen wird.

Das Phenäthylamin, dessen ich als Ausgangsmaterial zum Phenäthylsenföl nöthig hatte, habe ich, nach den Angaben von Benz¹⁾, aus einer Mischung von Aethylalkohol und Chlorzinkanilin dargestellt.

Diparaphenäthylschwefelharnstoff.

Erhitzt man Phenäthylamin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss, so erstarrt die Lösung, wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung bedeutend nachgelassen hat, zu einem Krystallkuchen aus grossen, perlenmutterglänzenden Blättchen. Dieselben sind in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich reinen Diparaphenäthylschwefelharnstoff, der in Blättern, hier und da jedoch (namentlich aus Mutterlaugen) auch in langen Nadeln krystallisirte, übrigens stets bei 144° schmolz.

Die Analyse gab zur Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	71.83	71.74	71.70 pCt.
Wasserstoff	7.04	7.45	7.42 >

¹⁾ Benz, diese Berichte XV, 1646.

Darstellung des Phenäthylsenföls.

Durch kochende Phosphorsäurelösung wird der Diparaphenäthylschwefelharnstoff in kurzer Zeit gespalten unter reichlicher Bildung von Phenäthylsenföl.

Schon nach 4 Minuten, vom Aufschäumen der Masse an gerechnet, waren 14 g des Schwefelharnstoffs so gut wie vollständig zersetzt.

Das Reaktionsprodukt darf, behufs Abdestillation des entstandenen Senföls, keineswegs mit Wasser verdünnt werden, sondern man hat unbedingt Salzsäure anzuwenden.

Anderen Falls entsteht im Destillat wieder Schwefelharnstoff, und zwar weit mehr noch wie c. p. bei der Darstellung des *o*-Tolylsenföls. Das Destillat verwandelte sich allmählich in einen dicken Krystallbrei. Die gereinigten Krystalle hatten alle Eigenschaften, inbegriffen den Schmelzpunkt des Diparaphenäthylschwefelharnstoffs.

Auch bei Anwendung von Salzsäure ist die Regressivbildung von Schwefelharnstoff, obschon nur sehr gering, doch nicht völlig zu unterdrücken — wenigstens erschienen bei der Destillation einige Krystallfitter.

Das gesonderte, getrocknete, schliesslich über Phosphorsäureanhydrid rektificirte Senföl ging in der Hauptmenge von 255.5 bis 256° über.

Die so erhaltene reine Verbindung bildet eine helle, schwach gelblich gefärbte, wie Phenylsenföl riechende Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen sich mischte und in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz nicht erstarrte.

Ihre Analyse stimmte auf Phenäthylsenföl:

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{N}=\text{CS} \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Kohlenstoff	66.25	66.50	—	
Wasserstoff	5.53	5.52	—	»
Schwefel	19.63	—	19.61	»

Ausbeute an reinem Phenäthylsenföl 70—75 pCt. der theoretischen Menge.

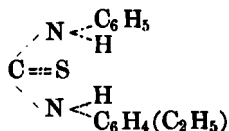
Die bei der Destillation des Senföls mit Wasser zurückgebliebene saure Lösung lieferte auf Zusatz von überschüssiger Lauge u. s. w. so gut wie reines, bei 212—216° versiedendes Phenäthylamin.

Phenäthylphenylschwefelharnstoff.

Phenylsenföl und Anilin wurden in alkoholischer Lösung vermischt. Nahezu unmittelbar erschienen weisse Krystallblätter, welche

nach und schon vor dem Umkrystallisiren aus warmem Weingeist bei 103—104° schmolzen.

In warmem Alkohol oder Aether ist der neue Körper sehr reichlich löslich. Seine Analyse ergab auf die Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Kohlenstoff	70.31	70.00	—	
Wasserstoff	6.25	6.59	—	
Schwefel	12.50	—	12.33	

Auch dieser gemischte Schwefelharnstoff erleidet beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäurelösung eine sehr rasche Spaltung.

7 g des Harnstoffs waren schon 1 Minute nach dem Aufschäumen der Mischung so gut wie vollkommen zerlegt. Der Vorsicht halber wurde die Reaktionsmasse hier, wie auch bei später beschriebenen Versuchen mit Salzsäure versetzt, und das entstandene Senföl erst dann mit Wasserdampf abdestillirt. Ausbeute an Senföl 3.5 g. Aehnliche Erträge lieferten gleichfalls spätere Versuche.

Das rohe Senföl ging zwischen 220 und 250° über, also innerhalb der Siedepunkte des Phenylsenföls und des Phenäthylsenföls.

Um auf eben genannte Senföle näher zu prüfen, habe ich die von 225—235°, dann von da bis 250° übergegangene Fraktion des Destillats, eine jede für sich, durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200—210° zersetzt; aus den entstandenen salzsauren Salzen wurden die Basen durch Lauge abgeschieden und dann durch Essigsäureanhydrid in ihre Acetylverbindungen übergeführt.

Die Reingewinnung von acetylirtem Phenäthylamin, zumal aus der höher siedenden Senfölfraction, bot keine Schwierigkeiten. Ich erhielt den Acetylkörper, gemäss den über ihn gemachten Angaben¹⁾, aus Wasser in Blättchen, aus verdünntem Alkohol dagegen in Nadeln, welche constant bei 94.5° schmolzen.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, völlig constant und normal schmelzendes Acetanilid darzustellen — selbst nicht aus der zuerst übergegangenen Senfölfraction.

Unter solchen Umständen habe ich die Mutterlaugenkrystallisationen wieder auf freie Base verarbeitet, und in der That lieferte diese mit Chlorwasser die charakteristische Farbenreaktion des Anilins, so dass

¹⁾ Benz, diese Berichte XV, 1649.

an der Gegenwart von Anilin und also auch an der Präexistenz von Phenylsenföls nicht zu zweifeln war.

Der Phenäthylphenylschwefelharnstoff zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure in Phenyl- und Phenäthylsenföls.

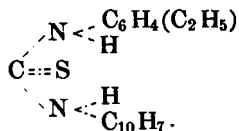
Aus der nach dem Abdestilliren der Senföls gebliebenen sauren Lösung erhielt ich, auf Zusatz von Lauge, ölige Basen, welche von 180—218°, also ungefähr vom Siedepunkt des Anilins bis zu demjenigen des Phenäthylamins, übergingen.

Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus Phenäthylamin und α -Naphtylsenföls in alkoholischer Lösung. Bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 148° und ist in heissem Alkohol und Aether mässig löslich.

Beim wiederholten Umkrystallisiren des Harnstoffs aus Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt bedeutend, und scheint daher eine Zersetzung einzutreten.

Der Schwefelgehalt des Rohproduktes resp. der nicht umkrystallisirten Substanz spricht für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.46	10.51 pCt.

Angewandt zur Spaltung mit Phosphorsäure 11 g des Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoffs. Die wie üblich vorgenommene Spaltung war etwa 8 Minuten nach Beginn des Aufschäumens der Masse vollständig.

Bei der Destillation mit Wasser erhielt ich wiederum zwei Senföls und zwei Aminbasen — nämlich Phenäthylsenföls mit dem Siedepunkt gegen 255° und α -Naphtylsenföls mit dem Siedepunkt bei etwa 315° und dem Schmelzpunkt bei 58°.

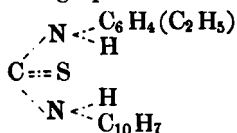
Der aus dem ersten Senföls und Phenäthylamin dargestellte Schwefelharnstoff hatte alle Eigenschaften des Diparaphenäthylschwefelharnstoffs, schmolz auch wie dieser bei 144°.

Die bei der Spaltung mit Phosphorsäure nebenbei erhaltenen Amine waren Phenäthylamin und α -Naphtylamin mit bekanntem Siede- resp. Schmelzpunkt.

Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

Bildet sich beim Vermischen von Phenäthylamin und β -Naphtylsenföls in alkoholischer Lösung. Krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen, die bei 158—159° schmelzen und in heissem Alkohol oder Aether mässig löslich sind.

Eine Schwefelbestimmung spricht für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.46	10.76 pCt.

Angewandt 12 g Harnstoff. Das Erhitzen mit Phosphorsäure wurde ca. 5 Minuten über den Beginn des Aufschäumens verlängert. Unveränderte Substanz circa 4 g.

Bei der Destillation mit Wasser erhielt ich zunächst ein öliges Produkt, späterhin eine krystallinische, weisse Substanz.

Das Oel, welches von 253 — 256° versiedete, lieferte mit Phenäthylamin zusammengebracht, weisse, glänzende Blättchen einer offenbar mit Di-*p*-phenäthylschwefelharnstoff identischen Substanz. Schmelzpunkt 143° statt 144°.

Die oben erwähnte krystallinische Substanz schmolz aus Petroleumäther umkrystallisirt, bei 62° und bildete mit Anilin silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 156°.

Letzteres ist der Schmelzpunkt des Phenyl- β -naphtylschwefelharnstoffs, ersterer derjenige des β -Naphtylsenföls, und war sicherlich dieser Körper erhalten worden.

Die Spaltung des Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoffs hat also Phenäthylsenföl und β -Naphtylsenföl ergeben.

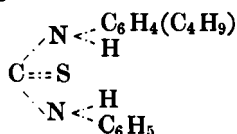
Ueberdies habe ich aus der, nach dem Abdestilliren der Senföle, gebliebenen Lösung Phenäthylamin (Siedepunkt 213—216°) und β -Naphtylamin (Schmelzpunkt 112°) abgeschieden.

Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoff.

Bereitet aus Phenisobutylamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung unter Erwärmen.

Weisse, blätterige Krystallmasse schmilzt bei 152°, ist reichlich löslich in heissem Alkohol.

Die Verbrennung ergab auf die Formel:



stimnende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.83	71.98 pCt.
Wasserstoff	7.04	7.18 »

Bei Anwendung von 16 g des Harnstoffs war es hinreichend, circa 3 Minuten über den Beginn des Schäumens der Masse hinaus zu erhitzen.

Die hierbei gebildeten Senföle wurden in üblicher Weise gesondert, dann einer fraktionirten Destillation unterworfen, welche gegen 223° anhub und gegen 276° endigte.

Allenfalls entstandenes Phenylsenföl musste sich namentlich in den ersten Theilen des Destillats finden. Ich habe die Fraktion von 223—235° in einer schon früher besprochenen Weise durch Salzsäure zersetzt und aus der salzsauren Verbindung mit Lauge eine Base gewonnen, welche, mehrfach fraktionirt destillirt, schliesslich ungefähr wie Anilin siedete (179—181°) und mit Chlorwasser die Anilinreaktion lieferte. Somit war Phenylsenföl entstanden.

Desgleichen verursachte der Nachweis von Phenisobutylsenföl keinerlei Schwierigkeit, da die letzte Fraktion des Senföldestillates (266—276°) bald zu weissen, grossen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden auf Filtrirpapier gelegt und wiederholt gepresst, bis sie gar keine Flüssigkeit mehr abgaben. Sie schmolzen zuletzt bei 41° und bildeten mit Phenisobutylamin einen in kleinen, weissen Blättchen krystallisirenden Harnstoff vom Schmelzpunkt 191°.

Herr Pahl, der wie schon erwähnt, den Diphenisobutylschwefelharnstoff, sowie das Phenisobutylsenföl zuerst dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt der ersten Verbindung bei 192.5°, denjenigen der zweiten bei 42° an.

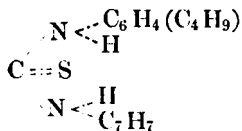
Also war bei der Spaltung des Phenisobutyl-phenylschwefelharnstoffs nicht nur Phenyl- sondern zudem Phenisobutylsenföl gebildet worden.

Auch erwiesen sich die neben den Senfölen entstandenen Basen als ein Gemenge von Anilin und Phenisobutylamin. Siedepunkt 180—235°.

Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus Phenisobutylamin und *p*-Tolylsenföl. Weisse glänzende Blätter, die bei 137° schmelzen. — Der Schwefelharnstoff ist in Chloroform schon in der Kälte löslich, ferner reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether.

Eine Schwefelbestimmung führte zur Formel:



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.74	10.55 pCt.

Phosphorsäure, wie üblich angewandt, wirkte auf den Schwefelharnstoff sehr rasch ein. Derart waren 15 g des Harnstoffs schon 2 Minuten nach Beginn des Aufschäumens der Masse nahezu vollständig gespalten.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging vorwiegend öliges Produkt über, ganz zuletzt folgte krystallinische feste Substanz.

Das vom Wasser gesonderte, dann getrocknete Oel destillierte, wie in früheren Fällen, innerhalb des Siedepunktabstandes der in Betracht kommenden Senföle, nämlich zwischen 235 und 275°, jedoch die Hauptmenge bei 252—270°.

Die bis 252° aufgefangene Fraktion roch nach Anisöl und erstarrte nach einiger Zeit im Eiskasten. Zwischen Filtrirpapier wiederholt abgepresst, schmolz sie bei 26° und war auch gemäss dem übrigen Habitus offenbar *p*-Tolylsenfö.

Zuvor erwähnte krystallinische Substanz schmolz bei 41°; sie bildete mit Anilin einen Schwefelharnstoff vom Schmelzpunkt 151°, sonst 152°.

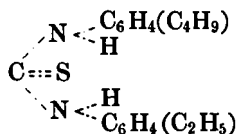
Hiernach hatte sich auch Phenisobutylsenfö. gebildet.

Die neben den Senfölen entstandenen Basen, Siedepunkt von 190—235°, erwiesen sich als eine Mischung von *p*-Toluidin und Phenisobutylamin.

Phenisobutylphenäthylschwefelharnstoff.

Werden Phenisobutylamin und Phenäthylsenfö. in alkoholischer Lösung vermischt, so scheidet sich die obige Verbindung der Hauptmenge nach körnig krystallinisch aus, aber vereinzelt entstehen auch kleine, glänzende, weisse Prismen. Schmelzpunkt 140°. In siedendem Alkohol ist der Harnstoff reichlich löslich.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.08	73.36 pCt.
Wasserstoff	7.69	7.98 "

Rasche Spaltung durch Phosphorsäure. 12 g des Schwefelharnstoffs waren nach 5 Minuten, vom Aufschäumen der Masse an gerechnet, schon vollständig zerlegt.

Ich erhielt, nach Zusatz von Salzsäure, bei der Destillation mit Wasserdampf nur flüssiges Senfö., das von 225—276° versiedete.

Die Oelfraktion von 255—265° wurde durch Salzsäure vollständig zersetzt, und die entstandenen Basen resp. ihr salzsaures Salz acetylirt

(Essigsäureanhydrid und Natriumacetat). Das acetylierte Produkt habe ich aus verdünntem Weingeist und zwar abstufungsweise krystallisiert.

Zuerst schossen farblose Blätter an, welche einmal umkrystallisiert, ungefähr wie das Phenisobutylacetamid, bei 169.5–170° (normal 170°) schmolzen.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisationen gewann ich die Acetylverbindung von Phenäthylamin, aber nicht vollständig rein. Schmelzpunkt 93°, sonst 94.5°.

Die von 270–276° übergegangene Oelfraktion erstarrte im Eis-schranke, als sie mit einem Partikelchen Phenisobutylsenöl versetzt worden war, durch die ganze Masse hindurch. Schmelzpunkt 41°. Auch schmolz der unter Benutzung von Phenisobutylamin dargestellte Schwefelharnstoff bei 191°.

Der Phenisobutylphenäthylschwefelharnstoff wird somit durch Phosphorsäure, nach Art der übrigen gemischten Schwefelharnstoffe, unter Hervorgehen zweier Senföle zerlegt.

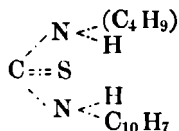
Ausserdem habe ich die Bildung von Phenäthyl- und Phenisobutylamin constatirt.

Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff.

Dargestellt aus β -Naphtylsenöl und Phenisobutylamin in weingeistiger Lösung unter Erwärmen. Weisse, kleinblättrige Krystallisation.

Schmelzpunkt 152°, nach dem ersten Umkrystallisiren 159–160°, nach dem zweiten für die Hauptmenge 160°, aber für den Rest höher bis 165°.

Die Analyse des Präparats mit dem Schmelzpunkt 152° bestätigte, dass die Verbindung:



entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.45	75.51 pCt.
Wasserstoff	6.59	6.81 «

Der Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff ist in kaltem Alkohol wenig, auch in kochendem mässig löslich, dagegen relativ leicht löslich in warmem Chloroform.

Bei der Spaltung dieses Schwefelharnstoffs war nicht wie bei früheren Versuchen ein Aufschäumen bemerkbar, und schmolz derselbe ruhig. Ich habe ihn bei Anwendung von 10 g nur wenige Minuten, vom Beginn des Schmelzens an gerechnet, erhitzt.

Die Destillation der Reaktionsmasse, nach Zusatz von Salzsäure, mit Wasserdampf ergab zuerst öliges Produkt, das im Eiskasten fest wurde, später ging etwas weisse krystallinische Substanz über.

Offenbar waren zwei verschiedene Senföle entstanden. Um die einzelnen Verbindungen nachzuweisen, habe ich das Gemisch bei 210° durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Die hierbei erhaltene Lösung schied mit verdünnter Schwefelsäure feine Nadelchen ab, welche, abgewaschen und dann mit Lauge versetzt, ohne Weiteres reines β -Naphthylamin lieferten. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°.

Aus der eingeengten Mutterlauge des wenig löslichen schwefelsauren β -Naphthylamins krystallisirten nadelige Bildungen, welche auf Zusatz von Natronlauge, eine gegen 235° versiedende Oelbase, offenbar Phenisobutylamin, abgeschieden.

Acetylderivat der Oelbase, Schmelzpunkt 170°. Reaktionsprodukt mit Phenisobutylsenföl 189°, sonst nach meinem Befund 191°.

Die Spaltung des Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoffs liefert also gleichzeitig Phenisobutylsenföl und β -Naphtylsenföl.

Daneben ist das Auftreten von Isobutylamin und β -Naphthylamin nachgewiesen worden.

Zusammenfassung.

Durch concentrirte heisse Salzsäure werden, wie schon früher mitgetheilte Versuche zeigen, der α - und β -Naphthylphenyl- der α - und β -Naphthyl-*o*-Tolyl-, sowie α - und β -Naphthyl-*p*-tolylphenylschwefelharnstoff, ferner der *o*- und *p*-Tolylphenylschwefelharnstoff so zersetzt, dass aus jedem dieser Harnstoffe zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Ganz analog, wie die Salzsäure wirkt, wenigstens soweit die Untersuchung des Phenyl- β -Naphthyl- und des *p*-Tolyl- α -Naphthylschwefelharnstoffs ersehen lässt, die Phosphorsäure in concentrirter heisser Lösung.

Auch die folgenden Harnstoffe, nämlich:

- Phenäthyl - phenylschwefelharnstoff,
- Phenäthyl- α -naphtylschwefelharnstoff,
- Phenäthyl- β -naphtylschwefelharnstoff,
- Phenisobutyl - phenylschwefelharnstoff,
- Phenisobutyl-*p*-tolylschwefelharnstoff.
- Phenisobutyl-phenäthylschwefelharnstoff,
- Phenisobutyl- β -naphtylschwefelharnstoff

wurden durch Phosphorsäure je in zwei Senföle und zwei Amine gespalten.

Die hier besprochenen zahlreichen, durchaus in demselben Sinne erfolgten Spaltungen berechtigen zur Annahme, dass in Sachen der Uebereinstimmung nicht der Zufall gewaltet hat, wohl aber eine in weiter Ausdehnung gültige Regelmässigkeit vorliegt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. Merz meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Hülfe, die er mir in Rath und That bei dieser Arbeit zu Theil werden liess.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Prof. Merz.

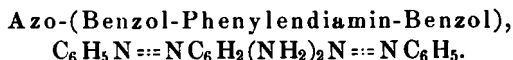
381. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazo- verbindungen.

[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Azotripelbasen.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Azotripelverbindungen, deren erster Vertreter bekanntlich das Phenol-Bidiazobenzol, $C_6H_5N \equiv N C_6H_3(OH)N \equiv N C_6H_5$, war, sind entweder Säuren, oder sie haben einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Phenolcharakter. Ich habe es der Mühe werth gefunden, auch einige derartige basische Verbindungen darzustellen, und werde mir erlauben, dieselben in dem Nachstehenden etwas näher zu kennzeichnen.



Diese Base bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf das sogenannte Chrysoïdin (Azobenzol-*m*-Phenylendiamin, $C_6H_5N \equiv N C_6H_3(NH_2)_2$) oder dessen Salzsäureverbindung, und zwar sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Um rasch ein reines Produkt zu erhalten, scheint mir folgende Darstellungsweise den Vorzug zu verdienen. Gleiche Moleküle der kalten alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und freiem Chrysoïdin werden miteinander vermischt und die Mischung ungefähr 24 Stunden sich selbst überlassen. Der während dieser Zeit entstandene braunrothe Niederschlag wird nun von der Mutterlauge¹⁾ getrennt, einige

¹⁾ Dieselbe enthält stets verhältnissmässig viel von einer braunen, amorphen Substanz in Auflösung, mitunter befinden sich darin aber auch noch äusserst geringe Mengen einer zweiten, in hellgelben Nadelchen krystallisirenden Base, die in Chloroform leicht löslich ist und bei 137° schmilzt.