

		Berechnet
	Gefunden	für $C_4SH_2 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \end{matrix} Cu + 4H_2O$
H_2O	18.94	19.09 pCt.

Kupferbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.1968 g Substanz ergaben 0.051 g Kupferoxyd, entsprechend 0.0406 g Kupfer.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH_2 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \end{matrix} Cu$
Cu	20.63	20.65 pCt.

Thiophendisulfosaures Silber, $C_4SH_2 \begin{matrix} \text{SO}_3 Ag \\ \text{SO}_3 Ag \end{matrix}$

In gleicher Weise wurde durch Absättigen der freien Disulfosäure mit Silbercarbonat das Silbersalz erhalten. Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen, büschelförmig zu Warzen vereinigten Nadeln. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Die Silberbestimmung ergab:

Für 0.1909 g Substanz 0.0894 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH_2 \begin{matrix} \text{SO}_3 \cdot Ag \\ \text{SO}_3 \cdot Ag \end{matrix}$
Ag	46.83	47.16 pCt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

227. P. Jacobson: Ueber Bildung von Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans aus Thioaniliden.

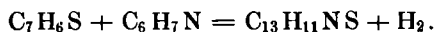
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche Umwandlungen von Thioaniliden, $R \cdot CSNH \cdot C_6H_5$, in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans:

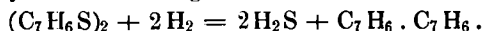


kennen lehren, wurden veranlasst durch einige, in einem anderen Gebiete gesammelte Beobachtungen, die hier zunächst kurz erwähnt werden mögen.

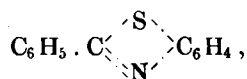
Durch circa vierstündiges Erhitzen mit Anilin auf 210—220° erfährt der polymere (β -) Thiobenzaldehyd Klinger's¹⁾ unter Schwefelwasserstoffaustritt eine durchgreifende Veränderung. Das ziemlich complexe Reactionsproduct enthält Thiobenzanilid²⁾, $C_6H_5 \cdot CSNH \cdot C_6H_5$, und Stilben. Die Bildung dieser Verbindungen lässt sich leicht erklären; durch Zusammentritt von 1 Molekül monomolekularem Thiobenzaldehyd und 1 Molekül Anilin entsteht zunächst unter Austritt von 1 Molekül Wasserstoff das Thiobenzanilid:



Der hierbei frei werdende Wasserstoff reagirt auf noch unveränderten Thiobenzaldehyd unter Bildung von Stilben und Schwefelwasserstoff:



Neben diesen Verbindungen fand sich in geringer Menge das von A. W. Hofmann³⁾ entdeckte Benzenylamidophenylmercaptan:



vor. Die Menge desselben vermehrte sich nun beträchtlich, wenn das Erhitzen von Anilin und β -Thiobenzaldehyd längere Zeit, 8—10 Stunden, fortgesetzt wurde; da unter diesen Umständen das Thiobenzanilid in geringerer Menge erhalten wurde, als bei kürzerem Erhitzen, so lag die Vermuthung nahe, das Benzenylamidophenylmercaptan verdanke seine Entstehung einer weiteren Umwandlung des Thiobenzanilids.

Ein Vergleich der empirischen Formeln der beiden Körper:

Thiobenzanilid, $C_{13}H_{11}NS$,

Benzenylamidophenylmercaptan, $C_{13}H_9NS$,

zeigt nun, dass die Zusammensetzung des ersteren von derjenigen des letzteren nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschieden ist, und deutet demnach die Möglichkeit einer Ueberführung des Thiobenzanilids durch Oxydation in das Benzenylamidophenylmercaptan an. Die experimentelle Verificirung dieser Möglichkeit schien mir in theoretischer Beziehung (s. weiter unten) von Wichtigkeit. Ich prüfte deshalb das Verhalten des Thiobenzanilids gegen verschiedene Oxydationsmittel und fand in einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung ein Agens, welches die gewünschte Umwandlung in bemerkenswerth glatter Weise vollzieht.

Wenn man eine auf circa 200 ccm verdünnte kalte Lösung von 4.26 g Thiobenzanilid in überschüssiger Natronlauge eingiesst in

¹⁾ Diese Berichte IX, 1896; X, 1878.

²⁾ Leo, diese Berichte X, 2133.

³⁾ Diese Berichte XII, 2359.

65 ccm einer 20procentigen wässrigen Kaliumferricyanidlösung, so verschwindet die Farbe des Ferricyanids sofort und die Flüssigkeit trübt sich milchig. Nach kurzer Zeit beginnt die abgeschiedene Substanz sich zu Flocken zu vereinigen, und im Verlaufe von 24 Stunden hat sie sich in Form eines gut filtrirbaren, gelblichen Niederschlags zu Boden gesetzt. Das Gewicht desselben ist fast genau gleich dem des angewandten Thioanilids; er besteht zu ca. 60 pCt. aus Benzenylamidophenylmercaptan, welches man ihm durch Behandlung mit warmer, concentrirter Salzsäure entzieht. Die filtrirte salzsaure Lösung gesteht auf Zusatz des drei- bis vierfachen Volums Wasser zu einem Brei weisser Nadelchen, in denen die fast völlig reine Verbindung vorliegt. Ihr Verhalten entsprach in allen Stücken der von Hofmann¹⁾ gegebenen Beschreibung. Aus Alkohol krystallisirt sie in prächtigen, langen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, bei gelindem Erwärmen tritt der angenehme, an Geranium erinnernde Geruch deutlich hervor. Durch kurz andauerndes Schmelzen mit Kali bei 220—250° konnten nach Hofmann's Angaben unschwer Benzoëssäure und Amidophenylmercaptan, letzteres in Gestalt seines schön krystallisirenden Disulfids, als Spaltungsproducte nachgewiesen werden. In salzsaurer Lösung mit Goldchlorid versetzt, lieferte sie das Golddoppelchlorid in Form eines aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlags. Dasselbe, im Vacuum über Kalk getrocknet, besass den der Formel $C_{13}H_9NS, HCl, AuCl_3$ ²⁾ entsprechenden Goldgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.66	35.87 pCt.

Der in concentrirter Salzsäure nicht lösliche Theil des bei der Oxydation erhaltenen Niederschlags krystallisirt aus Benzol in hübschen Blättchen, die nach einigen Krystallisationen sich als schwefelfrei erweisen, den Schmelzpunkt 159° zeigen und demnach wohl als Benzanilid angesprochen werden dürfen.

Der nahe Zusammenhang, welcher sonach zwischen Benzenylamidophenylmercaptan und Thiobenzanilid besteht, liess es mir wahrscheinlich erscheinen, dass die von Leo bei der Destillation des Thiobenzanilids erhaltene Verbindung³⁾, welcher derselbe allerdings die Formel $C_{27}H_{20}N_2S_2$ ertheilt, nichts anderes als Benzenyl-

¹⁾ Hofmann, a. a. O.

²⁾ Die in Hofmann's Abhandlung (a. a. O.) gegebene Formel: $2[C_{13}H_9NS, HCl], AuCl_3$ beruht wohl auf einem Druckfehler, da der ebendasselbst als berechnet und gefunden angeführte Goldgehalt nur auf die normale Formel: $C_{13}H_9NS, HCl, AuCl_3$ passt.

³⁾ Die näheren Angaben über diese Verbindung, welche in der Publication in diesen Berichten nur kurz erwähnt ist, finden sich in der Dissertation des Hrn. Leo: Ueber substituirtre Thiamide; Bonn 1878.

amidophenylmercaptan sei. In der That passt Alles, was Leo über Krystallhabitus, Schmelzpunkt, Verhalten gegen Säuren, die erstaunliche Beständigkeit der Verbindung sagt, völlig auf diese Anhydrobase. Desgleichen entfernen sich auch die von ihm gefundenen Zahlen nicht allzu sehr von den für die Formel $C_{13}H_9NS$ berechneten Werthen:

	Berechnet	Gefunden (von Leo)		
		I.	II.	III.
C	73.93	74.27	74.11	74.17 pCt
H	4.27	5.00	4.94	4.94 »
N	6.64	6.48	—	— »
S	15.16	15.26	14.97	— »

Eine Wiederholung des Destillationsversuchs ergab denn auch die volle Bestätigung dieser Vermuthung: 6.7 g Thiobenzanilid wurden zunächst 20 Minuten in gelindem Sieden unter Rückfluss erhalten, dann abdestillirt. Es destillirten zwischen 180 und 190° einige Tropfen Anilin, dann stieg das Thermometer rapide über 300°, und es ging ein bald krystallisirendes, gelbliches Oel über; im Kolben bleibt ein kohligter Rückstand in nicht sehr beträchtlicher Menge. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung von unverändertem Thiobenzanilid mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, darauf verdunstet. Der nun bleibende, hauptsächlich aus langen Nadeln bestehende Rückstand löste sich grösstentheils in warmer, conc. Salzsäure¹⁾, und diese Lösung lieferte durch Fällung mit Wasser 3.5 g einer Substanz, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Benzenylamidophenylmercaptan übereinstimmte. Auch hier wurde die Identificirung durch die Spaltung in der Kalischmelze und die Analyse des Goldsalzes vervollständigt.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.66	35.58 pCt.

Da durch Ansäuern der alkalischen Auszüge des Destillationsproductes 0.3 g Thiobenzanilid zurück erhalten wurden, so entspricht die erhaltene Ausbeute 55 pCt. des zersetzten Thioanilids.

Erinnert man sich nun des in der Einwirkung von Schwefel auf Benzanilid bestehenden Processes, durch welchen Hofmann²⁾ das Benzenylamidophenylmercaptan besonders reichlich erhielt, so erscheint die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass auch in diesem Falle die Entstehung der Benzenylbase auf eine Umwandlung von intermediär

¹⁾ Dem hierbei ungelöst bleibenden harzigen Rückstand entzieht Alkohol eine in weissen Nadelchen krystallisirende, oberhalb 140° schmelzende Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

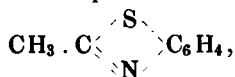
²⁾ Hofmann, z. a. O.

gebildetem Thiobenzanilid zurückzuführen sei. Der Process würde danach in die beiden Phasen zerfallen:

1. $2 \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO} + 3 \text{S} = 2 \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS} + \text{SO}_2$.
2. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS} + \text{S} = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS} + \text{H}_2\text{S}$.

Es wurden daher einige Versuche angestellt, die Möglichkeit der ersten Reactionsphase nachzuweisen. Doch gelang es niemals, in dem Reactionsproduct von Schwefel auf Benzanilid eine Spur von Thiobenzanilid aufzufinden.

Wie Thiobenzanilid in Benzenylamidophenylmercaptan, so geht Thioacetanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CSNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Oxydation in Aethenylamidophenylmercaptan:



über.

Da die Gewinnung des Thioacetanilids nach Hofmann und Simpson¹⁾ durch Auskochen der Schmelze von Acetanilid und Phosphorpentasulfid mit Wasser bei einigermaassen beträchtlichen Mengen eine recht unangenehme Operation ist, so mögen hier einige Angaben über eine etwas modificirte Darstellungsmethode, welche mir ziemlich gute Resultate gab, Platz finden: 33 g Phosphorpentasulfid und 54 g Acetanilid werden gut mit einander verrieben und in einem etwa 1 L fassenden Kolben 15 Minuten (vom Beginn des Schmelzens an gerechnet) auf dem Dampfbade erhitzt; zu der syrupartigen Masse setzt man, ohne erkalten zu lassen, 250 ccm warmen Alkohol — anfangs in kleinen Portionen — zu; es tritt reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, der braune Syrup löst sich rasch auf und es bleibt ein graues Pulver zurück. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, filtrirt man sie durch ein genässtes Faltenfilter, versetzt das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss, dann mit etwa dem vierfachen Volum Wasser und lässt über Nacht stehen. Von dem nun in krystallinischer Form abgeschiedenen, ca. 20 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetanilids betragenden Absatz (s. weiter unten) wird filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, darauf das Thioacetanilid daraus mit Kohlensäure²⁾ ausgefällt. Dasselbe scheidet sich zunächst in Oeltröpfchen ab, die aber bald zu Aggregaten von feinen Nadelchen erstarren; es wird zur Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst, und aus der filtrirten Lösung wieder mit Kohlensäure ausgefällt. So erhält man es in kleinen Nadeln, die zwar

1) Hofmann, diese Berichte XI, 339.

2) Vergl. Wallach, diese Berichte XIII, 527.

noch etwas gefärbt sind, aber den richtigen Schmelzpunkt 75—76° zeigen. Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. vom angewandten Acetanilid.

Der oben erwähnte, alkaliumlösliche Theil des Reactionsproductes besteht zum Theil aus unverändertem Acetanilid, zum Theil aus einer Base, welche man ihm mit verdünnter Salzsäure entziehen kann. Aus der salzsauren Lösung wird sie durch Ammoniak in Gestalt eines flockigen Niederschlags gefällt, der, aus Alkohol krystallisirt, prächtige farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132° liefert. Das leicht lösliche Chlorhydrat dieser Base krystallisirt in Täfelchen, das ziemlich schwer lösliche Nitrat in schönen Nadeln. Diese Eigenschaften charakterisiren die Base hinlänglich als Diphenyläthenylamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$; die Analyse des in hübschen, sternförmig gruppirten Nadelchen anschliessenden, bei 80° getrockneten Platindoppelchlorids bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.48	23.76 pCt.

Das Auftreten von Amidinen bei der Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf Anilide ist schon von Senier¹⁾ beobachtet worden.

Zur Oxydation des Thioacetanilids wurden 9 g desselben in 75 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) gelöst, und die auf ca. 300 ccm verdünnte Lösung in 200 ccm der 20 procentigen Kaliumferricyanidlösung eingegossen. Sofort trübt sich die Flüssigkeit, und es tritt ein pyridinartiger Geruch auf. Nach 24 stündigem Stehen hat sich ein schweres Oel zu Boden gesetzt, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether wurde verjagt, und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es destillirt ein farbloses, sich allmählich grünlich färbendes Oel, während im Kolben ein grünschwarzer, schmieriger Rückstand bleibt. Dieses Oel siedet bei 238—240°, es besitzt einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. In concentrirter, wie in verdünnter Salzsäure löst es sich und besitzt demnach basischen Charakter. Alle diese Eigenschaften kommen dem von Hofmann²⁾ entdeckten Aethenylamidophenylmercaptan zu. Zur endgültigen Bestätigung der Identität wurde endlich noch aus der Base durch die Kalischmelze das Amidophenylmercaptan dargestellt, und ihr in prächtigen, gelben Tafeln krystallisirendes, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Platinsalz, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}, \text{HCl})_2, \text{PtCl}_4$, analysirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.47	27.48 pCt.

¹⁾ Senier, diese Berichte XVIII, 2292.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 21 und 1223.

Die Ausbeute betrug 30—35 pCt. der theoretischen; die Reaction verläuft also in diesem Falle weniger glatt, als beim Thiobenzanilid. Immerhin dürfte die Gewinnung der Aethenylbase auf diesem Wege einfacher und bequemer sein, als nach den bisher bekannten Bildungsweisen.

Während sich somit das Thioacetanilid bei der Oxydation dem Thiobenzanilid im Wesentlichen analog verhält, erleidet es bei der Destillation eine durchaus verschiedene Zersetzung. Schon die Siedetemperatur des durch viertelstündiges, gelindes Sieden unter Rückfluss erhaltenen Products zeigte, dass die Aethenylbase höchstens in geringer Menge entstanden sein konnte; denn der weitaus grösste Theil ging zwischen 260 und 360° über, während die Aethenylbase bei 238° siedet. Zur weiteren Prüfung wurde das gesammte bis 360° übergegangene, höchst widerwärtig riechende Destillat in Aether aufgenommen, und mit ziemlich starker Salzsäure ausgeschüttelt. In der salzsauren Lösung wurde die freie Säure mit Alkali grösstentheils abgestumpft, und die nun schwach saure Lösung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Etwa gebildete Aethenylbase musste, da dieselbe sich aus ihrer salzsauren Lösung mit Wasserdampf abtreiben lässt, im Destillat auftreten. Dasselbe war indessen kaum getrübt und zeigte zwar einen schwachen, an die Aethenylbase erinnernden Geruch, gab aber, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, keinen Niederschlag. Aethenylamidophenylmercaptan war also in diesem Falle höchstens in Spuren entstanden. Dagegen enthält obige salzsaure Lösung eine andere Base, die auch Leo ¹⁾ schon beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Dieselbe erwies sich als identisch mit der bei der Darstellung des Thioacetanilids als Nebenproduct erhaltenen Base: dem Diphenyläthenylamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} (: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) (\cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Das Auftreten desselben unter den Destillationsproducten des Thioacetanilids steht im Einklang mit dem von Senier ²⁾ beobachteten Uebergang des Thioformanilids und seiner Homologen in Methenylamidine bei der Destillation im Vacuum ³⁾.

Versuchen wir nun, den Uebergang der Thioanilide in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans theoretisch zu erklären, so

¹⁾ a. a. O.

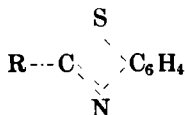
²⁾ Senier, diese Berichte XVIII, 2292.

³⁾ Dieser Entstehung von Amidinen aus Thioaniliden entspricht die Bildung des α -Triphenylguanidins bei der Destillation von Carbanilid und Sulfo-carbanilid. (Merz und Weith, Zeitschr. f. Chem. 1869, 585.)

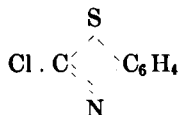
müssen wir uns zunächst der beiden für die Thioanilide denkbaren Constitutionsformeln¹⁾:



erinnern. Durch Oxydation sehen wir aus diesen Verbindungen unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen die Anhydroverbindungen:



entstehen. Es greift also hierbei das Schwefelatom der Seitenkette in den Benzolkern des Anilinrestes ein und veranlasst so, indem es sich mit dem zum Stickstoffatom in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatom verbindet, die Bildung eines aus drei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Schwefelatom bestehenden Ringes. Der Process ist demnach sehr ähnlich der von Hofmann²⁾ studirten Umwandlung des Phenylsenföls durch Phosphorpentachlorid, bei welcher dasselbe in das sogenannte Chlorphenylsenföl:



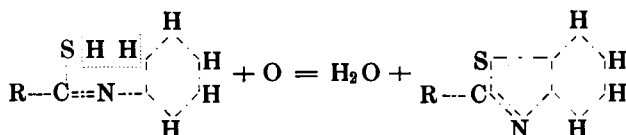
übergeht. Während indess diese letztere Reaction erst bei einer Temperatur von 150—160° eintritt und wenig glatt verläuft, vollzieht sich, wie oben gezeigt, die Oxydation der Thioanilide bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr glatter Weise.

Wie nun dieser Eingriff des Schwefelatoms in den Benzolkern zu Stande kommen kann, lässt sich nur bei Zugrundelegung der Formel II für die Thioanilide in einfacher Weise deuten. Denn von den beiden Wasserstoffatomen, durch deren Austritt der zu erklärende Uebergang stattfindet, muss ja das eine dem Benzolkern des Anilinrestes, das andere der Gruppe: $\cdots\text{CSNH}\cdots$ angehören. Dieses letztere nun ist nach Formel I an das Stickstoff-, nach Formel II (der Isothiamid-Formel) an das Schwefelatom gebunden. Nur im

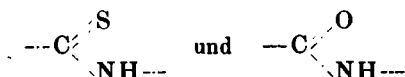
¹⁾ Wallach, diese Berichte VII, 902; XI, 1593; XIII, 527. — Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 314, 369; 192, 29.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 1126; XIII, 8.

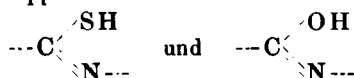
letzteren Falle erscheint die Verkettung des Schwefelatoms mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns verständlich:



Nichtsdestoweniger wäre es gewagt, sich auf Grund dieser Reaction definitiv für die Isothiamid-Natur der Thioanilide zu entscheiden. Zahlreiche an verwandten Körperklassen gesammelte Erfahrungen zeigen uns ja, mit welcher Leichtigkeit der Uebergang der Atomgruppen:

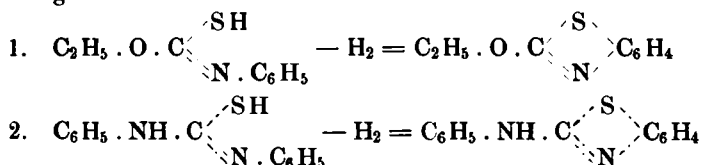


in die isomeren Gruppen:



stattfindet¹⁾. Es erscheint daher auch nicht unmöglich, dass die Thioanilide wahre Thioamide (Formel I) sind, im Augenblick der Reaction aber sich zu Isothioamiden (Formel II) umlagern.

Den Thioaniliden der organischen Säuren stehen nahe die von aromatischen Aminen sich ableitenden Sulfurethane und Sulfoharnstoffe, die man als Thioanilide der Kohlensäure betrachten kann. Nimmt man auch in diesen eine Sulhydroxylgruppe an, — eine Möglichkeit, die bekanntlich schon vielfach discutirt worden ist²⁾ — so erscheint ein analoger Verlauf der Oxydation, wie er beim Thiobenz- und Thioacetanilid beobachtet wurde, auch bei diesen Verbindungen recht wohl denkbar. Bei dem Phenylsulfurethan und dem Sulfo-carbanilid z. B. konnte die Reaction im Sinne der Gleichungen:



¹⁾ Vergl. hierzu Rathke (diese Berichte XVIII, 3110) und Laar (diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730).

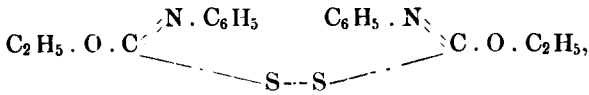
²⁾ Vergl. bezüglich der Sulfurethane: Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 207, p. 142; bezüglich der Sulfoharnstoffe: Will, diese Berichte XIV, 1485; XV, 338, 1303; Rathke, diese Berichte XIV, 1774; Bernthsen, diese Berichte XV, 563, 1530, 1652.

zu Verbindungen führen, welche von Hofmann ¹⁾ bereits aus dem sogenannten Chlorphenylsenföl erhalten und unter dem Namen Aethoxysenföl, bezw. Anilidosenföl beschrieben worden sind.

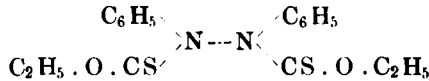
Oxydation des Phenylsulfurethans: 6.9 g wurden in 54 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1.3) gelöst, und die auf ca. 300 ccm verdünnte Lösung in 132 ccm 20procentiger Kaliumferricyanidlösung eingegossen; es tritt sofort Trübung ein. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag filtrirt, obgleich sich in der alkalischen Lösung durch Fällung mit Säuren noch etwas unverändertes Phenylsulfurethan nachweisen liess. Das Oxydationsproduct krystallisirte aus Alkohol in hübschen, schiefwinkligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 100° und ist identisch mit der von Liebermann ²⁾ aus dem Silbersalz des Phenylsulfurethans durch Einwirkung von Jod erhaltenen und Phenylsulfurethansulfür genannter Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	60.32 pCt.
H	5.56	6.09 »
S	17.77	18.18 »
N	7.78	7.78 »

Die Verbindung lässt sich schon durch wenige Augenblicke andauerndes, gelindes Erwärmen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in Phenylsulfurethan zurückführen. Dies Verhalten spricht sehr für die ihr von Liebermann zugeschriebene Formel:



da für eine nach der zweiten, in Frage kommenden Formel:



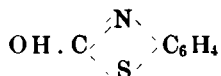
zusammengesetzte Verbindung eine so äusserst leichte Reducirbarkeit nicht wahrscheinlich erscheint.

Wenn somit die Oxydation des Phenylsulfurethans der Hauptsache nach in anderer, als der vorhin bezeichneten Richtung verläuft, so liess doch der auffallende, angenehm ätherische Geruch des Oxy-

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

²⁾ Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 207, 159.

dationsgemisches vermuthen, dass Aethoxysenföl — wenn auch in geringer Menge — entstanden war. Es wurde daher die alkoholische Mutterlauge, aus welcher das eben beschriebene Disulfid krystallisirt war, verdunstet, und der Rückstand mit lauwarmer concentrirter Salzsäure ausgezogen. Aus der salzsauren Lösung schied Natronlauge eine sehr geringe Menge eines Oels ab. In diesem Oel musste das Aethoxysenföl enthalten sein, wenn dasselbe bei der Oxydation gebildet war; da indessen in Anbetracht des niedrigen Schmelzpunktes (25°) des Aethoxysenföls nicht zu hoffen war, aus der sehr geringen Menge die Verbindung krystallisirt zu gewinnen, so versuchte ich, durch Kochen mit Salzsäure daraus das leichter zu identificirende, hochschmelzende Oxysenföl:



zu erhalten. In der That setzten sich beim Erkalten der salzsauren Lösung wohl ausgebildete Krystalle ab, die sich in Natronlauge lösten und aus dieser Lösung durch Kohlensäure in Gestalt haarfeiner weisser Nadelchen vom Schmelzpunkt 138—139° gefällt wurden. Die Alkali-löslichkeit und der Schmelzpunkt (Hofmann giebt 136° an) sprechen für das Vorliegen des Oxysenföls; eine vollständigere Identificirung, zu welcher die erhaltene Menge nicht ausreichte, hoffe ich bei der Fortsetzung der Versuche liefern zu können.

Bei der Oxydation des Sulfocarbanilids (vergl. oben Gleichung 2) mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung entsteht das Anilidosenföl nicht. Neben einer in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen amorphen Substanz enthielt das Oxydationsproduct erhebliche Mengen von Carbanilid.

Es wird den Gegenstand weiterer Versuche bilden, ob sich durch Anwendung anderer Oxydationsmittel auf das Sulfocarbanilid resp. durch Oxydation dreifach substituirtter Thioharnstoffe nicht doch die bezw. Derivate des Amidophenylmercaptans erhalten lassen.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.