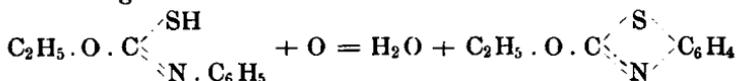


376. P. Jacobson: Oxydationsprodukte des Phenylsulfurethans.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Vor einigen Wochen¹⁾ berichtete ich über die Oxydation des Phenylsulfurethans mit Kaliumferricyanid in kalter, alkalischer Lösung und erwähnte einige Beobachtungen, welche andeuteten, dass bei dieser Reaction das Phenylsulfurethan zum geringen Theil in analoger Weise, wie die Thioanilide, verändert wird, d. h. dass entsprechend der Gleichung:



A. W. Hofmann's Aethoxysenföl²⁾ gebildet wird. Durch eine Veränderung der Oxydationsbedingungen, die darin besteht, dass man die Reaction in der Wärme ausführt und stets für einen erheblichen Ueberschuss des Oxydationsmittels sorgt, gelingt es, letzteren Reactionsverlauf zum Hauptprocess zu gestalten.

18.4 g Phenylsulfurethan werden fein zerrieben, behufs leichterer Benetzbarkeit mit etwas Alkohol durchfeuchtet und mit 150 ccm Natronlauge (specifisches Gewicht 1.3) übergossen. Die mit Wasser auf 400 ccm verdünnte Lösung wird in Portionen von je 20 ccm in Zwischenräumen von 5 Minuten zu 600 ccm einer 20procentigen Kaliumferricyanidlösung zugefügt, deren Temperatur auf 30—90° erhalten wird. Nachdem alles eingetragen ist, wird abgekühlt, mit Aether ausgeschüttelt und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt. Das Aethoxysenföl geht rasch als schweres, gelbes, angenehm riechendes Oel über. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Oeltropfen im Kühler zu krystallisiren beginnen; was dann noch folgt, ist Phenylsulfurethan³⁾. Da das so erhaltene Aethoxysenföl in Folge von Verunreinigungen nicht krystallisiren wollte, auch kein krystallisirtes Platinsalz lieferte, so wurde auf seine Reindarstellung verzichtet und gleich durch Verseifung daraus das Oxydenföl⁴⁾ dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde es in viel concentrirter Salzsäure gelöst und diese Lösung unter Rückfluss gekocht. Es scheidet sich bald ein schweres Oel ab, das an den käl-

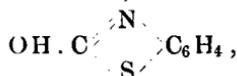
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1076.

²⁾ Diese Berichte XIII, 10.

³⁾ Das Auftreten desselben an dieser Stelle erklärt sich daraus, dass in der ursprünglichen alkalischen Lösung noch unverändertes Phenylsulfurethan zugegen war und letzteres beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Aether, wie ein besonderer Versuch zeigte, in reichlicher Menge von Aether aufgenommen wird.

⁴⁾ Hofmann, Diese Berichte XII, 1128; XIII, 10.

teren Theilen des Kolbens zu prächtigen, tafelförmigen Krystallen erstarrt. Nach dreistündigem Kochen wurde verdünnt, die abgeschiedenen Krystalle in Natronlauge gelöst und diese Lösung nach dem Filtriren mit Kohlensäure ausgefällt. So wurden 4.4 g weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 136° erhalten, die in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich sind und aus stark verdünntem Alkohol in prächtigen, treppenförmig angeordneten, prismatischen Krystallen von demselben Schmelzpunkt anschliessen. Dass in dieser Substanz Hofmann's Oxysenföl (vielleicht rationeller als Oxymethenylamidophenylmercaptan zu bezeichnen):



vorlag, wurde durch eine Schwefelbestimmung:

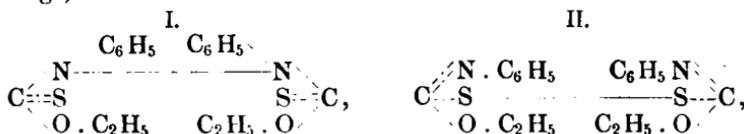
Berechnet	Gefunden
S 21.19	21.26 pCt.,

ferner durch die Darstellung seines Acetylderivats¹⁾, dessen Schmelzpunkt zu 59° (Hofmann 60°) beobachtet wurde, endlich durch die Ueberführung in Amidophenylmercaptan mit schmelzendem Kali erwiesen. Zu dieser Abspaltung von Amidophenylmercaptan bedarf es übrigens in diesem Falle nicht eines so energischen Reagens, wie des schmelzenden Kalis; es genügt, die Lösung des Oxysenföls in concentrirtem, wässrigem Amoniak einige Stunden auf 120° bis 140° zu erhitzen. Das gebildete Amidophenylmercaptan ist dann zum Theil in Form von schweren Oeltropfen abgeschieden, zum Theil befindet es sich in ammoniakalischer Lösung. Bei Luftzutritt scheiden sich aus letzterer durch Oxydation allmählich Kryställchen von Diamidodiphenyldisulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, ab, welches man nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen und völlig rein (Schmelzp. 93°) erhält.

Das Oxysenföl destillirt unzersetzt oberhalb 360° .

Da aus der mit Aether ausgeschüttelten, ursprünglichen alkalischen Lösung durch Ansäuern 4.5 g Phenylsulfurethan unverändert zurück-erhalten wurde, so entspricht die Ausbeute rund 40 pCt. der Theorie.

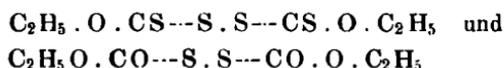
Von den für das Phenylsulfurethansulfür — das Hauptproduct der Oxydation des Phenylsulfurethans in kalter, alkalischer Lösung²⁾ — denkbaren Formeln:



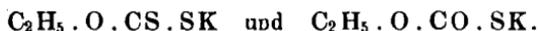
¹⁾ Hofmann, Diese Berichte XIII, 11.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1076.

erscheint die erste schon nach den Bildungsweisen dieses Körpers sehr unwahrscheinlich¹⁾, wenn auch nicht völlig ausgeschlossen. Zur Beurtheilung dieser Frage sei hier noch das folgende eigenthümliche Verhalten der Verbindung erwähnt. Vermischt man die concentrirten, warmen, alkoholischen Lösungen von Phenylsulfurethansulfür und Kalihydrat und erwärmt nur wenige Augenblicke, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine völlig klare Lösung; aus dieser fallen Säuren einen weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Gewicht fast gleich ist dem der angewendeten Substanz; es besteht aus reinem Phenylsulfurethan. Das Phenylsulfurethansulfür wird demnach durch warmes, alkoholisches Kali fast momentan und quantitativ in Phenylsulfurethan verwandelt. Dieser Vorgang würde, wenn man das Phenylsulfurethansulfür gemäss Formel I als Hydrazoverbindung auffassen wollte, ohne jede Analogie dastehen. Bei Annahme der Formel II dagegen steht er völlig im Einklange mit Beobachtungen, welche an anderen zweifellos als Disulfüre zu betrachtenden Verbindungen gemacht sind. So erhielt Debus²⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus den Estern



die Salze



So entsteht ferner aus Benzoyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch alkoholisches Kali Thiobenzoësäure³⁾.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vgl. Liebermann, Ann. Chem. 207, 158.

²⁾ Ann. Chem. 75, 122 und 144.

³⁾ Engelhard, Latschinoff und Malayscheff, Zeitschr. f. Chem. 1868, 359.