

335. A. W. Hofmann: Umwandlungen des Schwefelcyanmethyls unter dem Einflusse erhöhter Temperatur.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIII.]

Vorgetragen vom Verfasser.

Schon ist mehr als ein halbes Jahrhundert dahingeeilt, seit durch Wöhler's ewig denkwürdige Ueberführung des Ammoniumcyanats in Harnstoff die Schranke zwischen der anorganischen und organischen Chemie gefallen ist, und noch sind die Versuche, auf welche diese Ueberführung naturgemäss hindeutet, weit davon entfernt, alle angestellt zu sein. Ueber einen solchen Versuch, der in der That so nahe liegt, dass ich lange zweifelhaft war, ob er nicht schon ausgeführt sei, will ich im Folgenden berichten.

Wenn man an die häufige Condensation der Isocyan säureäther zu Isocyanursäureäthern denkt, wie sie von Wurtz beobachtet worden ist, an den ähnlichen Uebergang der Cyansäureäther in die entsprechenden Cyanursäureverbindungen und die Umwandlung dieser letzteren in die isomeren Isoverbindungen — sie erfolgt in der Methylreihe schon beim gelinden Erwärmen über den Schmelzpunkt¹⁾ —, wenn man sich endlich daran erinnert, dass die Processe, in denen man die Bildung von Allylsulfocyanat erwarten sollte, stets fast nur Allylsenföl liefern und dass das von Billeter²⁾ auf Umwegen dargestellte Sulfocyanat schon bei der Destillation fast vollständig in Senföl übergeht, so erscheint es fast befremdlich, dass die Einwirkung der Wärme auf die gewöhnlichen Sulfocyan säureäther, welche sich durch die Leichtigkeit ihrer Darstellung auszeichnen, noch nicht studirt worden ist.

Meine bisherigen Versuche betreffen ausschliesslich das Methylsulfocyanat, welches sich durch Destillation äquivalenter Mengen von Kaliumsulfocyanat und methylschwefelsaurem Kalium schnell und in reichlicher Menge darstellen lässt. Es werden zum wenigsten 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

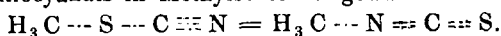
Methylsulfocyanat kann in geschlossenem Rohr geraume Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Eine solche erfolgt auch nicht bei erheblich gesteigerter Temperatur, selbst nicht bei 150—160°. Erhitzt man aber auf 180—185°, so lässt sich eine Veränderung schon nach wenigen Stunden erkennen; die ursprünglich farblose Flüssigkeit hat eine gelbe Färbung angenommen und beginnt bereits, obwohl nur spärlich, Krystalle abzusetzen.

¹⁾ Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 269.

²⁾ Billeter, diese Berichte VIII, 436.

Hat die Digestion bei der angegebenen Temperatur 5 bis 6 Stunden andauert, so ist die Flüssigkeit tiefbraun geworden, und dem Ansehen nach wenigstens zur Hälfte, in eine braune Krystallmasse verwandelt. Geht man nur wenig über die genannte Temperatur hinaus, so enthalten die Röhren nach dem Erkalten keine Flüssigkeit mehr, sondern sind mit einer braunen, scheinbar amorphen Masse angefüllt. Man ist also, um die gedachten Krystalle zu gewinnen, auf ein verhältnissmässig beschränktes Temperaturintervall angewiesen. Innerhalb desselben aber erfolgt die Bildung der Krystalle in erwünschter Regelmässigkeit.

Die bei 180° digerirten Röhren enthalten kein gespanntes Gas. Giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, so erkennt man alsbald an dem charakteristischen, heftigen Geruch derselben und an der thänenreizenden Wirkung ihres Dampfes, dass sich ein Theil des Methylsulfoeyanats in Methylsenföl umgewandelt hat:



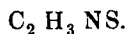
Wird die braune Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht ein farbloses Destillat über, während in der Retorte ein braunes Liquidum zurückbleibt, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Bildung von Methylsenföl wird auch alsbald durch die Erniedrigung des Siedepunktes angedeutet. Die vor dem Erhitzen constant bei 132° siedende Flüssigkeit fängt jetzt schon bei 118° an zu siedern und die grösste Menge ist übergegangen, ehe der Siedepunkt auf 125° gestiegen ist.

Es ist nicht ganz leicht aus der niedrig siedenden Fraction das Senföl im absolut reinen Zustande abzuscheiden, da ihm eine kleine Menge einer bei nahe zu derselben Temperatur siedenden Flüssigkeit, wahrscheinlich Methyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, beigemischt ist, ganz abgesehen davon, dass etwas Methylsulfoeyanat unverwandelt geblieben ist. Man kann die Flüssigkeit in einem geeigneten Apparat, der von einer Kältemischung umgeben ist, erstarren lassen und ohne sie aus der Kältemischung herauszunehmen, mit der Pumpe absaugen. Verflüssigt sich der weisse Krystallkuchen noch wieder bei gewöhnlicher Temperatur, so muss die Operation wiederholt werden. Das so erhaltene Senföl stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem nach dem früher von mir angegebenen Verfahren¹⁾ gewonnenen überein. Zweckmässiger benutzt man das noch mit dem Oele verunreinigte Senföl zur Darstellung des Methylsulfoharnstoffs. Uebergiesst man das rohe Oel mit starker wässriger Ammoniakflüssigkeit, so erhitzt sich die Mischung zumal beim Schütteln bis nahe zum Siedepunkt. Nach dem Erkalten hat sich auf dem Boden des Gefässes eine Oelschicht angesammelt, welche von dem Ammoniak nicht weiter angegriffen wird. Sie bleibt zurück, wenn man die Flüssigkeit auf ein benetztes Filter wirft und

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte I, 172.

hat nunmehr den Geruch nach Senföl vollständig verloren. Wird das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, bis kein Wasser und kein Ammoniak mehr weggeht, so erstarrt es beim Erkalten zu einer in grossen prachtvollen Krystallen anschliessenden Masse von Monomethylsulfoharnstoff.

Viel leichter gelingt es die braunen Krystalle zu reinigen, von denen die senföhlartige Flüssigkeit abgegossen wurde. Sie werden auf Papier geworfen und nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht, welcher sie nur spurenweise löst, aber einen Theil des Farbstoffs, obwohl nicht allen, wegnimmt. Der neue Körper löst sich weder in verdünnten Säuren noch Alkalien, wohl aber in heissem Eisessig. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten ziemlich gut ausgebildete Krystalle ab, welche aber immer noch röthlichbraun gefärbt sind. Ganz farblose Krystalle können durch Sublimation erhalten werden, nicht aber ohne dass hierbei eine kleine Menge des Körpers verkohlt. Diese Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 188° , welcher sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht weiter ändert. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel des Schwefelcyanmethyls:



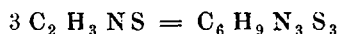
	Theorie			Versuch	
C ₂	24	32.88	32.44	—	—
H ₃	3	4.11	4.23	—	—
N	14	19.18	—	19.23	—
S	32	43.83	—	—	43.53
	73	100.00.			

Die Schwefelbestimmung in diesem Körper bietet einige Schwierigkeit. Selbst nach längerem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr ist nur ein kleiner Theil seines Schwefelgehaltes in Schwefelsäure übergegangen. Es bildet sich eine Sulfosäure, wahrscheinlich Methylsulfo- (methylschwefelige Säure), wie sie ja auch bekanntlich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Methylsulfo- cyanat entsteht. Die Schwefelbestimmung gelingt aber leicht, wenn man einen analogen Weg einschlägt, wie ich ihn bei der Phosphorbestimmung in den Phosphinen betreten habe ¹⁾. Man verdampft einen Theil der Salpetersäure und übersättigt den Rest mit Natriumcarbonat, verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockene und erhitzt zum Schmelzen. Die Lösung der Schmelze enthält den ganzen Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass die oben gegebene Formel nicht Ausdruck für die Moleculargrösse des Körpers ist. Schmelzpunkt und Siedepunkt — er liegt so hoch, dass er bisher

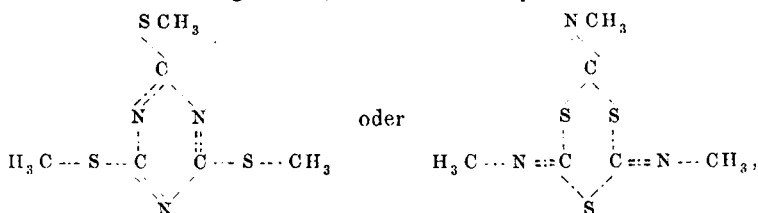
¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 104.

noch gar nicht genau bestimmt worden ist — weisen unzweideutig auf eine Polymerisation hin, und wenn man die Erfahrungen in der Sauerstoffreihe in Betracht nimmt, so wird man wohl nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man die Formel



gelten lässt, und es wirft sich nunmehr nur noch die Frage auf, ob die Krystalle das einfach polymerisirte Sulfocyanmethyl seien, oder aber, ob sich nicht diese in erster Linie gebildete Verbindung alsbald in den entsprechenden Isokörper verwandelt habe.

In Formeln ausgedrückt, war es der Körper



welcher vorlag?

Für letztere Annahme schien in der That der schon angezogene leichte Uebergang bei den correspondirenden Sauerstoffverbindungen zu sprechen.

Der Versuch hat aber in unzweideutiger Weise zu erkennen gegeben, dass hier eine einfache Polymerisation stattgefunden hat.

Bei der Einwirkung des Wassers (der Salzsäure) bei hoher Temperatur musste aus der ersten Verbindung Methylmercaptan und Cyanursäure, aus der zweiten Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylamin entstehen. Der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in dem zuerst angedeuteten Sinne verläuft.

Der neue Sulfocyanursäure-Methyläther zeigt ein in mehr als einer Beziehung bemerkenswerthes Verhalten. Namentlich ist die Einwirkung von Ammoniak nicht ohne Interesse. Mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 150° erhitzt, geht der Aether in eine in schönen, wohlausgebildeten Krystallen anschliessende Base über, welche mit den Säuren gute Salze bildet, und namentlich ein besonders schön krystallisirendes Platinsalz liefert.

Die Theorie lässt keinen Zweifel über die Körper, welche in dieser Reaction entstehen können, es empfiehlt sich aber, die Andeutungen der Theorie zunächst im Versuche zu prüfen.

Ich beabsichtige diese Untersuchung, bei welcher ich von Hrn. Dr. C. Schotten mit bekannter Geschicklichkeit unterstützt werde, weiter fortzusetzen.