186. Otto Helmers: Ueber Additionsproducte der aromatischen Senföle.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXII.]

(Eingegangen am 15. März.)

Bei der Darstellung der Isocyanchloride¹⁾, deren Verhalten gegen Ammoniak ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann studirt habe und später zu schildern gedenke, wurde wiederholt nach kurzem Einleiten des Chlors in die Chloroformlösung des Senföls das Auftreten eines krystallinischen Körpers beobachtet, der indessen bei weiterer Einwirkung des Halogens wieder verschwand. Das Studium dieser Verbindung, sowie einige sich hieran schliessende Versuche haben folgendes Resultat ergeben:

Chloradditionsproducte.

Um die erwähnten Krystalle zu gewinnen, verfährt man am vortheilhaftesten in der Weise, dass man so lange einen langsamen Strom von trockenem Chlor durch Phenylsenföl (5 g), gelöst in Chloroform (15 g), streichen lässt, bis nach etwa 10—15 Minuten die anfangs farblose Lösung eine schwach gelbe Färbung zeigt. Beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich dann nach kurzer Zeit ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der am besten mit Chloroform ausgewaschen wird. Das Product ist äusserst leicht zersetzlich, stösst an der Luft saure Dämpfe aus, enthält Chlor und schmilzt nach kurzem Trocknen in vacuo zwischen 150—160° unter Zersetzung.

Die noch deutlich nach Phenylsenföl riechende Mutterlauge scheidet nach einiger Zeit weitere Mengen der nämlichen Verbindung ab, und durch erneutes Einleiten von Chlor sind weitere Krystallisationen zu erzielen, so dass die Ausbeute schliesslich fast 25 pCt. des angewandten Gewichtes Senföl erreicht.

Da der krystallinische, chlorhaltige Körper sich mit Wasser und Alkohol zersetzt und aus Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform nicht umzukrystallisiren war, so musste von einer Reinigung Abstand genommen werden. Die Verbindung wurde deshalb nach dem Trocknen im Exsiccator direct analysirt, indessen gaben die Analysen mit Material aus verschiedenen Darstellungen keine unter einander übereinstimmenden Zahlen. Trotzdem glaube ich, diesen Körper als Phenylsenfölmönochlorid C_6H_5NCSCl , oder vielmehr $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$, ansprechen zu können auf Grund folgender Beobachtungen:

¹⁾ Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228; Lachmann, diese Berichte XII, 1349; sowie Inaugural-Dissertation, Göttingen 1879.

1. Einwirkung von Wasser oder Alkohol.

Löst man die Krystalle in warmem Weingeist, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln aus, die bei 118° schmelzen und chlorfrei sind. Die Mutterlauge reagirt stark sauer und giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man die chlorhaltigen Krystalle längere Zeit mit Wasser in der Wärme digerirt. Die Analysen der Verbindung führten zu der Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O$:

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2O$	I.	II.	III.	IV.
C	58.74	58.31	58.61	—	—
H	3.49	3.75	3.68	—	—
N	9.80	—	—	10.01	—
S	22.38	—	—	—	22.03

Es ist also eine Verbindung entstanden, die sich vom Phenylsenföl dadurch ableitet, dass von 2 Molekülen Senföl 1 Sauerstoffatom fixirt worden ist. Da nun der Chlorkörper unter Abspaltung von Salzsäure in den sauerstoffhaltigen übergeht, so liegt es nahe, für die erste Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_2Cl_2$ anzunehmen, und die Bildung beider durch folgende Gleichungen wiederzugeben:

Auf entsprechende Weise gewann ich auch aus dem *p*-Tolylsenföl zunächst ein wenig beständiges Chloradditionsproduct und hieraus durch Einwirkung von verdünntem Alkohol einen in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° krystallisirenden Körper von der erwarteten Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2S_2O$:

	Berechnet	Gefunden
S	20.38	20.17 pCt.

Während also, wie Sell und Zierold¹⁾ gezeigt haben, die aromatischen Senföle bei vollständiger Sättigung mit Chlor in die Isocyanchloride übergeführt werden, entstehen nach meinen Versuchen bei der Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Senföl zunächst höchst unbeständige Chloradditionsproducte, die sich mit Wasser unter Bildung von eigenthümlichen Oxysefölen zerlegen. Aus den fetten Senfölen sind bisher Isocyanchloride noch nicht dargestellt worden, jedoch hat Sell²⁾ aus Aethylsenföl und Chlor ein leicht zersetzliches »Chloräthylsenföl« und hieraus durch Behandeln ln mit Natronlauge eine Verbindung $(C_2H_5NCS)_2O$, Aethylsenföloxyd gewonnen. Meine Versuche zeigen mithin, dass auch bei den

¹⁾ Diese Berichte VII, 1228.

²⁾ Diese Berichte VI, 323.

aromatischen Senfölen durch Chlor solche Additionsproducte gebildet werden können, wie sie in der aliphatischen Reihe von Sell erhalten worden sind.

2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Da das zunächst aus den Senfölen entstehende Chloradditionsproduct mit Wasser das Chlor gegen ein Sauerstoffatom austauscht, so lag die Vermuthung nahe, dass mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung $(C_6H_5NCS)_2S$ gebildet würde. Der Versuch war um so wichtiger, da Proskauer und Sell¹⁾ einen Körper dieser Zusammensetzung (Schmelzpunkt 152°) bereits erhalten haben, als sie das durch Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl entstandene Product mit Alkohol oder Eisessig erwärmten:

Ich erhielt indessen sowohl beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorkörpers, als auch beim Erhitzen desselben mit Natriumhydrosulfid eine Verbindung, die zwar im Schmelzpunkt (150°) sehr nahe mit dem Phenylsenfölsulfid übereinstimmte, aber im Uebrigen ganz andere Eigenschaften zeigte. Die Krystallform, der bittere Geschmack und der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Substanz liessen mich vielmehr vermuthen, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Chloradditionsproduct der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff entstanden sei. Eine Schwefelbestimmung ergab denn auch 13.58 pCt. Schwefel statt 13.33 pCt., wie die Theorie für $(C_6H_5NH)_2CS$ verlangt. Der Proskauer-Sell'sche Körper enthält dagegen 31.79 pCt. Schwefel.

Schwefelwasserstoff reagirt demnach tiefer gehend auf das Chloradditionsproduct des Senföls, als erwartet wurde. Nehmen wir wieder für diesen Körper die Formel $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$ an, so erklärt sich die Umsetzung in folgender Weise:

Auch das Phenylsenföloxyd selbst habe ich in der Hoffnung, den Proskauer-Sell'schen Körper zu gewinnen, mit Schwefelwasserstoff behandelt, jedoch bildete sich auch hier, sowohl beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Oxyds, wie auch beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff.

Bromadditionsproducte.

Da es mir nicht gelungen war, das Senföloxyd in die Verbindung $(C_6H_5NCS)_2S$ überzuführen, so wollte ich versuchen, ob sich um-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1262.

gekehrt durch geeignete Behandlung aus dem Sulfid vielleicht das Oxyd darstellen liesse.

Wie schon erwähnt, hatten Proskauer und Sell aus Phenylsenföl und Brom in Chloroformlösung eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5NCS)_2SBr_2$ und hieraus durch Einwirkung von Alkohol oder Eisessig das Schwefeladditionsproduct erhalten. Ich erwartete daher, dasselbe direct aus Brom und Phenylsenföl in essigsaurer Lösung zu gewinnen.

Allein trotz mehrfacher Versuche ist es mir nicht möglich gewesen, zur gewünschten Verbindung zu gelangen weder nach diesem abgekürzten Verfahren, noch dann, als ich nach den eigenen Angaben der beiden Forscher arbeitete. Ich erhielt vielmehr, gleichgültig ob Essigsäure oder Chloroform als Lösungsmittel benutzt wurde, durch Einwirkung von Brom auf Senföl stets dieselben Verbindungen, auf die hier näher eingegangen werden soll, da sie in willkommener Weise die Untersuchungen über die Chloradditionsproducte vervollständigen.

Werden zu einer Lösung von 5 g Phenylsenföl in 10 g Eisessig etwa 10 g Brom, gelöst in 20 g Eisessig, allmählich hinzugefügt, so tritt eine gelinde Erwärmung ein, und nach Verlauf von kaum einer Stunde ist die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, die höchst unbeständig sind und ausserhalb der bromhaltigen Lösung sofort Brom verlieren, werden von der Flüssigkeit abgepresst und mit Chloroform ausgewaschen. Nach kurzem Trocknen im Exsiccator ergab eine Halogenbestimmung 52.78 pCt. Brom, während 54.24 pCt. Brom sich für eine Verbindung $C_6H_5NCSBr_2$ berechnen.

Die rothe Farbe dieses Körpers geht an der Luft im Laufe eines Tages allmählich in eine hellgelbe über; die resultirende Verbindung ist noch bromhaltig, jedoch ziemlich beständig bei gewöhnlicher Temperatur. Am schnellsten gewinnt man aus der rothen Substanz die gelbe durch etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 stündiges Erhitzen auf 100° . Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig wird der gelbe Körper in schwach gefärbten glänzenden Blättchen erhalten, die nach dem Auswaschen mit Chloroform und Trocknen unter der Luftpumpe bei 190° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen. Die Analysen deuten auf eine Verbindung von der einfachsten Zusammensetzung C_7H_5NSBr :

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	39.07	39.46	—	—	pCt.
H	2.32	2.82	—	—	»
N	6.51	—	—	—	»
S	14.89	—	14.75	—	»
Br	37.21	—	—	37.14	»

Diese Verbindung $C_7H_5NSBr = C_6H_5NCSBr$ entspricht mithin dem oben erwähnten, allein nicht rein erhaltenen Chlorkörper, für den

ich die Formel $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$ annahm. Hiermit steht im Einklang, dass sich ebenfalls der Körper $(C_6H_5NCS)_2Br_2$ beim Erwärmen mit Weingeist unter Bildung von Bromwasserstoffsäure in das Phenylsenföloxyd umwandelt.

Die Identität der letzten Verbindung mit der aus dem Chloradditionsproduct dargestellten ergibt sich aus der Uebereinstimmung im Schmelzpunkt und wurde überdies durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2O$		Gefunden	
		I.	II.
S	22.38	22.31	21.98 pCt.

Die zweite Analyse wurde mit Material angestellt, welches nach Proskauer und Sell's Angaben zur Darstellung des Phenylsenfölsulfids gewonnen war.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Brom auf das *p*-Tolylsenföl zu dem oben erwähnten *p*-Tolylsenföloxyd zu gelangen. Wie erwartet, entsteht zunächst in reichlicher Menge eine rothe Halogenverbindung, die leicht Brom verliert und in einen gelblichen Körper übergeht; letzterer krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Blättchen, zersetzt sich gegen 210° unter Aufschäumen und liefert beim Erkalten der alkoholischen Lösung bromfreie Krystalle, welche ebenso wie das aus *p*-Tolylsenföl, Chlor und verdünntem Alkohol dargestellte Oxyd bei 139° schmelzen. Die Schwefelbestimmung ergab

20.71 pCt. Schwefel statt 20.38 pCt.,

wie die Theorie für $C_{16}H_{14}N_2S_2O$ fordert.

Die vorstehenden Versuche zeigen mithin, dass analog dem Chlor auch Brom von den aromatischen Senfölen addirt wird: es bildet sich aus dem Phenylsenföl und Brom zunächst das Phenylsenföldibromid $[(C_6H_5NCS)Br_2]_2$, jenes rothe Product; dieses verliert schon an der Luft zwei Bromatome und geht in einen schwach gelben Körper, das Phenylsenfölmobromid $[C_6H_5NCSBr]_2$, über, und hieraus entsteht durch Behandeln mit Wasser das Phenylsenföloxyd.

Mit Jod habe ich keine Einwirkung auf Senföle erzielen können.

An dieser Stelle sei erwähnt, das Gumpert ¹⁾ aus dem Phenylisocyanat und Chlor bezw. Brom die dem Phenylsenföldibromid entsprechenden Verbindungen $C_6H_5NCOCl_2$ und $C_6H_5NCOBr_2$ erhalten hat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 32, 294.

Um Aufschluss über die Constitution dieser Additionsproducte der Senföle zu erhalten, versuchte ich das Halogen auch gegen andere Atome oder Atomcomplexe als gegen Sauerstoff auszutauschen.

Mit Schwefelwasserstoff bildete sich aus dem Phenylsenfölmonechlorid, wie schon früher erwähnt ist, der symmetrische Diphenylsulfoharnstoff; das nämliche Product wird durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd, sowie von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) erzielt:

Als trockenes Ammoniak über das Phenylsenfölmonebromid geleitet wurde, entstand ein braunes Harz, das nur aus Alkohol krystallisirte, hierbei jedoch Phenylsenföloxyd ergab. Dasselbe Resultat erhielt ich bei der Einwirkung von Anilin. Ich muss daher vorläufig davon absehen, mich für irgend eine der zahlreichen, möglichen Formeln dieser Senföladitionsproducte zu entscheiden.

187. Karl Seubert: Ueber Manganbenzoat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 16. März.)

Das Manganbenzoat findet sich in der chemischen Litteratur beschrieben als »wasserhelle, luftbeständige, erst süß und herb, dann bitterlich schmeckende Nadeln, in 20 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in heissem löslich, schwerlöslich in Weingeist«. Als Formel des Salzes wird $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen, auf Grund einer älteren Analyse von John¹⁾, von dem auch die obigen Angaben herühren.

Vor einiger Zeit erhielt ich aus einer Lösung von gleichen Molekeln Mangansulfat und Natriumbenzoat nach wochenlangem freiwilligem Abdunsten bei mittlerer Temperatur Krystalle von Manganbenzoat, die von der oben gegebenen Beschreibung in ihrer äusseren Erscheinung so erheblich abwichen, dass eine genauere Untersuchung geboten erschien.

Das Salz bildete grosse, bis zu 3 cm lange und 6 mm breite, flache (höchstens 1.5 mm dicke), zugespitzte Säulen, die zu stern-

¹⁾ Joh. Friedr. J., geb. 1782, gest. 1847; Prof. in Moskau, Frankfurt a. O. und Berlin. Die Originalmittheilung war mir nicht zugänglich.