

nach einer Privatmittheilung Kraut's auf Abietinsäure-Präparate, die aus (in England) destillirtem Colophonium nach meiner Vorschrift dargestellt wurden. Eine mir von dem genannten Forscher übersendete Probe Abietinsäure stimmte in ihren Eigenschaften mit meiner überein.

Olmütz, den 25. December 1868.

Ueber die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze;

von *J. Stenhouse* *).

Zweite Mittheilung.

In einer ersten Mittheilung **) beschrieb ich die Darstellung des sulfobenzolsauren Natriums und die Producte, welche es bei der trockenen Destillation in einer kupfernen Retorte giebt. Diese waren hauptsächlich Phenylsulfid und eine krystallinische Substanz, welche in allzugeringer Menge erhalten wurde, als dafs ich sie in genügender Weise hätte untersuchen können. Da ich diese Producte in gröfseren Mengen zu erhalten wünschte, so führte ich die Operation statt in kleinen kupfernen Retorten, welche rasch zerstört werden, in ziemlich grofsen gufseisernen Retorten aus, die in einem Gasofen erhitzt wurden und für welche ich fand, dafs sie selbst nach einer grofsen Zahl von Destillationen nicht bemerklich angegriffen waren. Die Menge Natriumsalz, welche bei jeder Destillation zersetzt wurde, betrug etwa 200 Grm.

*) Aus den Proceedings of the London Royal Society XVII, 62 mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXL, 284.

Die auf diese Art erhaltenen öligen Producte wurden nach dem Abscheiden von der überschwimmenden wässerigen Schichte in eine kupferne Retorte gebracht, in deren Hals eine umgebogene Glasröhre eingekittet war, und aus derselben umdestillirt; die Retorte wurde gegen das Ende der Operation bis zum Rothglühen erhitzt. Auf diese Art wurde eine beträchtliche Menge von Verunreinigungen beseitigt. Das hellgelb gefärbte Oel wurde dann in einer gläsernen Retorte rectificirt. Es begann bei 80° C. zu siedend; der Siedepunkt stieg rasch auf 165° C., und zwischen dieser Temperatur und 180° ging etwa ein Viertel der Flüssigkeit über. Dann stieg der Siedepunkt wiederum rasch auf 290°, und bei 290 bis 300° destillirte eine große Menge nahezu reinen Phenylsulfids über. Die kleine Menge dunkelgefärbten Rückstandes in der Retorte wurde in ein Becherglas gegossen, wo sie bei dem Erkalten durch die Ausscheidung der früher*) erwähnten krystallinischen Substanz halbfest wurde.

Phenylmercaptan. — Die zwischen 165 und 180° C. siedende Portion gab bei wiederholter Rectification eine constant bei 172°,5 siedende Flüssigkeit. Diese ergab bei der Analyse eine der Formel C_6H_5S entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_6	72	65,45	65,33
H_5	6	5,45	5,51
S	32	29,10	—
	110	100,00.	

Die hier erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut zu der Formel des *Phenylmercaptans*, $C_6H_5\left\{ \begin{array}{l} S \\ H \end{array} \right.$. Im reinen Zustand ist dasselbe farblos, von aromatischem aber etwas lauch-

*) Diese Annalen CXL, 288.

artigem, indessen in keiner Weise unangenehmem Geruch. Es besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen und siedet bei $172,5^{\circ}$ C. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Es ist leicht oxydirbar, und giebt hierbei Phenylbisulfid. Diefs tritt selbst dann ein, wenn es in unvollkommen verschlossenen Gefäßen der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist.

Vogt *) hat ein durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf die der Sulfobenzolsäure entsprechende Chlorverbindung $C_6H_5ClSO_2$ erhaltenes Oel beschrieben und es als *Benzylmercaptan* C_6H_6S benannt. Er sagt, dafs es bei nahezu 165° C. siedet und einen sehr intensiven widerlichen Geruch besitzt.

Otto **) erhielt durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Sulfophenyläthylen $\left. \begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix} \right\}$ Phenylmercaptan, von welchem er zeigte, dafs es mit Vogt's Benzylmercaptan identisch ist, aber der Siedepunkt lag bei 170° bis 173° .

Aus der von Vogt und von Otto gegebenen Beschreibung geht mit Bestimmtheit hervor, dafs das durch trockene Destillation des sulfobenzolsauren Natriums in einer eisernen Retorte erhaltene Phenylmercaptan mit den Präparaten jener Chemiker identisch ist, und dafs der von Vogt dieser Verbindung zugeschriebene unangenehme Geruch auf einer geringen Menge einer vorhandenen Verunreinigung beruhte, die wahrscheinlich in dem zur Darstellung des Sulfobenzolsäurechlorids angewendeten Phosphorchlorid ihren Ursprung hatte.

Blei-Verbindung des Phenylmercaptans. — Auf Zusatz von essigsäurem Blei zu einer alkoholischen Lösung des Mer-

*) Diese Annalen CXIX, 144.

**) Dasselbst CXLIII, 211.

captans entstand ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmolz derselbe, und bei höherer Temperatur wurde er zersetzt.

Die *Kupfer-Verbindung* wurde in ähnlicher Weise dargestellt, unter Anwendung von essigsurem Kupfer an der Stelle von essigsurem Blei. Feucht der Luft ausgesetzt wurde sie oxydirt, unter Bildung von Kupferoxyd und Phenylbisulfid, C_6H_5S , welches ausgezogen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Die Verbindungen mit Quecksilber, Quecksilberchlorid und Silber sind identisch mit den von Vogt beschriebenen.

Zersetzung der Blei-Verbindung des Phenylmercaptans. — Wird diese Verbindung im trockenen Zustande über $280^{\circ} C.$ erhitzt, so erleidet sie Zersetzung, und ein Oel destillirt über, während Schwefelblei in der Retorte zurückbleibt. Dieses Oel siedet constant bei $292,5^{\circ} C.$, und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem *Phenylsulfid* überein. Durch Oxydation lieferte es eine, in schiefen Prismen krystallisirende Substanz, deren Identität mit Sulfobenzolen festgestellt wurde. Die Einwirkung der Hitze auf die Blei-Verbindung des Phenylmercaptans wird also ausgedrückt durch die Gleichung :



Diese Zersetzung ist namentlich in so fern interessant, als sie beweist, daß der durch trockene Destillation der sulfobenzolsauren Salze erhaltene Körper das wahre Phenylsulfid ist.

Phenylbisulfid. — Als das reine Phenylmercaptan mit etwa einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt wurde, nahm die letztere eine schmutzig-purpurrothe Färbung an, und nach einiger Zeit, während welcher manchmal umgeschüttelt wurde, erwärmte sich die Flüssigkeit und gab sie schweflige Säure aus. Nach dem Erkalten erstarrte

die obere Schichte zu einer Krystallmasse, welche nach der Trennung von der Säure mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt eine weißfe krystallinische Substanz gab. Die letztere ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₆	72	66,05	65,98
H ₅	5	4,59	4,80
S	32	29,36	—
	109	100,00.	

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel des *Phenylbisulfids*, C₆H₅S. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; er schmilzt bei 61° C. (Vogt *) giebt 60° als den Schmelzpunkt seines Benzylbisulfids an). Durch die Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, oder besser durch Digeriren mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, wird er wieder zu Phenylmercaptan umgewandelt.

Da bei der Zersetzung des sulfobenzolsauren Natriums in einer kupfernen Retorte nur Spuren von Phenylmercaptan erhalten wurden, während bei Anwendung einer eisernen Retorte ein beträchtlicher Theil des Destillates aus Phenylmercaptan bestand, so stellte ich einige Versuche an um zu sehen, ob diese Verschiedenheit der Resultate auf dem Kupfer beruhe. Dafs diefs allerdings der Fall ist, ergab sich bei der Destillation eines Gemenges von sulfobenzolsaurem Natrium mit Kupferspänen in einer eisernen Retorte, wo die Menge des Mercaptans im Verhältnifs zu der des Sulfids nur klein war und die Oberfläche des Kupfers zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde. Granulirtes Zink ergab ein ähnliches Resultat.

*) Diese Annalen CXIX, 149.

Phenylensulfid. — Der dunkelgefärbte Rückstand in der Retorte, welcher bei 300° noch nicht überging, wurde in einer kupfernen Retorte, in welche eine gebogene Glasröhre eingekittet war, destillirt. Das orangefarbene Destillat schied nach mehrtägigem Stehen eine beträchtliche Menge großer durchsichtiger Tafeln aus. Diese wurden durch Abtropfenlassen und durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängendem Oel möglichst befreit. Die theilweise gereinigten Krystalle wurden zur Entfernung des Phenylbisulfids und anderer Verunreinigungen mit heißem Weingeist ausgezogen, und nun aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wurden sie dann ganz rein erhalten. Die Krystalle ergaben die folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C ₆	72	66,67	66,45	66,53
H ₄	4	3,70	3,93	3,82
S	32	29,63		29,71
	108	100,00.		

Die Analysen dieser Substanz entsprechen der Formel des *Phenylensulfids*, C₆H₄S. Diese Verbindung krystallisirt in langen glänzenden Prismen, welche ganz durchsichtig und farblos sind. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (etwa 400 Th. desselben), löslicher in heißem. Sie ist weit löslicher in Benzol und in Schwefelkohlenstoff, und kann aus dem letzteren Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten werden, welche manchmal 1/2 Zoll und darüber lang sind. Sie schmilzt bei 159° C. und erstarrt bei 153°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer prächtig purpurfarbigen Flüssigkeit, welche bei beträchtlicher Verdünnung mit der concentrirten Säure roth mit einem Stich ins Purpurfarbige aussieht. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und ein krystallinischer Niederschlag scheidet sich aus, welcher unverändertes Phenylensulfid zu sein scheint. Concentrirte

Salpetersäure wirkt auf die Verbindung ein, unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung einer krystallinischen Substanz, welche vermuthlich ein Nitro-Substitutionsproduct ist. Mit der Untersuchung dieser Substanz bin ich beschäftigt.

Phenylensulfobromid. — Wenn Krystalle des Phenylensulfids der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt werden, so verbinden sie sich unter Schwarzfärbung mit dem Brom zu Phenylensulfobromid. Die beste Methode, diese Verbindung rein zu erhalten, ist jedoch, vollkommen wasserfreies Brom in schwachem Ueberschusse zu einer kalten gesättigten Lösung von Phenylensulfid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff zu setzen, wo die Verbindung sich in der Form kleiner schwarzer Prismen ausscheidet. Diese werden alsbald gesammelt, mit kaltem wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gewaschen, ausgepreßt, und von Schwefelkohlenstoff in der Art befreit, daß man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt, rasch auspumpt, die Luft wieder Zutreten läßt und dies mehreremal wiederholt. Durch Behandlung einer abgewogenen Menge dieser Verbindung mit einer reinen Lösung von schwefliger Säure, so daß das Brom zu Bromwasserstoffsäure umgewandelt wurde, und Bestimmung des Broms durch Ausfällen mittelst Silberlösung wurden in ihr 59,81 pC. Brom gefunden. Nach der Formel $C_6H_4SBr_2$ berechnen sich 59,70 pC. Brom. Diese Substanz ist somit der von Crafts *) entdeckten correspondirenden Aethylen-Verbindung analog.

Das Phenylensulfobromid krystallisirt in schwarzen Prismen, welche ihren Bromgehalt bei dem Aussetzen an trockene Luft langsam abgeben und durch Feuchtigkeit rasch unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Sie sind ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und Vierfach-Chlorkohlenstoff.

*) Diese Annalen CXXIV, 113.

Phenylunterschweflige Säure. — Unter den Reactionen, welche das Phenylsulfid mit verschiedenen Agentien gab *), bot die mit Schwefelsäure ein besonderes Interesse. Als reines Phenylsulfid mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, nahm das Oel zuerst eine schön rothe Farbe an, und bei stärkerer Erwärmung wurde es purpurfarbig, und dann löste es sich, unter Entwicklung von Spuren von schwefliger Säure, auf. Das so resultirende Product war in der Kälte halbflüssig und absorbirte allmählig Feuchtigkeit aus der Luft, wobei es zu einem halbfesten krystallinischen Taige wurde. Dieser wurde in einer großen Menge siedenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit mit reinem kohlensaurem Baryum neutralisirt, von dem unlöslichen schwefelsauren Salz abfiltrirt, und die Lösung des phenylunterschwefligsauren Baryums bis zur Bildung eines Krystallhäutchens an der Oberfläche derselben eingedampft, und dann erkalten gelassen. Die nun sich bildenden Krusten bestehen aus mikroskopischen Krystallen. Diese wurden nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

	berechnet		gefunden	
C ₆	72	26,13	26,61	
H ₇	7	2,54	2,61	
Ba	68,5	24,85	24,56	24,82
S ₂	64	23,24	—	
O ₄	64	23,24	—	
	275,5	100,00.		

Diese Analysen stimmen ziemlich gut mit der Formel C₆H₅BaS₂O₃, H₂O, und ich schlage vor, diese Verbindung phenylunterschwefligsaures Baryum zu nennen. Ich habe noch das Kupfersalz dargestellt, welches auch krystallinische

*) Diese Annalen CXL, 289.

Krusten bildet; aber weder das Calcium- noch das Natrium-Salz krystallisirt so gut wie das Baryumsalz.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das Aethyl- und das Methylsulfid u. a. bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsprechende Verbindungen bilden würde.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne die wesentliche Hülfeleistung anzuerkennen, welche ich meinem Assistenten Herrn C. E. Groves für die Ausführung der hier mitgetheilten Untersuchung verdanke.

Eine Bemerkung zu Kraut's dritter Mittheilung über das Atropin;

von *W. Lossen.*

Im Eingang seiner dritten Mittheilung über das Atropin (*diese Annal.* CXLVIII, 236) giebt Kraut eine Uebersicht über die von ihm selbst und von mir veröffentlichten Untersuchungen dieses Alkaloïds, aus welcher er folgert, „Dr. Lossen konnte bei seiner Arbeit die von mir gewonnenen Erfahrungen benutzen, während mir erst bei Abfassung der zweiten Mittheilung seine vorläufigen Angaben und nur diese vorlagen.“ — Es ist nicht wohl möglich, aus einer nur die Zeitfolge der erschienenen Arbeiten berücksichtigenden Zusammenstellung ein Urtheil zu gewinnen über den Antheil, den jeder von uns an der Erkenntniss der Atropinabkömmlinge hat; ich glaube deshalb erwarten zu dürfen, dafs Jeder, der sich ein solches Urtheil bilden will, dasselbe aus dem Inhalt der beiderseitigen Arbeiten schöpfe, welchen ich hier nicht eingehend wiederholen kann. Nur auf Eins möchte ich auf-