

Ueber Schwefelcyanbenzoyl und seine Zersetzungs- producte;

von *Bernard Quadrat*,

Assistenten am chemischen Universitäts-Laboratorium in Prag.

Wird rohes Bittermandelöl oder reiner Benzoylwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt, so bilden sich zwei Schichten, deren untere das sämmtliche Bittermandelöl enthält. An der Berührungsfläche des Bittermandelöls und des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entsteht durch Bildung des Zeise'schen Salzes eine rothe Färbung. Die obere Schichte wird später ihrer ganzen Masse nach roth und setzt an ihrer Oberfläche einen gelben harzartigen Körper ab. Wird die rothe Flüssigkeit mit einer Säure übergossen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und der erwähnte gelbe Körper scheidet sich ab; er ist in Kalilauge löslich, aus welcher Lösung derselbe durch Essigsäure gefällt wird. Die untere Schichte wird milchicht und es bilden sich nach 2—3tägiger Einwirkung am Boden und den Wänden des Gefäßes deutliche Krystalle. Zur Erzielung grosser Krystalle tragen kleine Gefässe (Reagenzröhren) und ruhiges Stehenlassen der Mischungen das Ihrige bei. Läßt man die Krystalle längere Zeit in der Flüssigkeit, so bewirkt man ein allmähliges Verschwinden derselben; dieselbe Einwirkung zeigt auch das Bittermandelöl.

Durch Neigen des Gefäßes bezweckt man das Abfließen der Mutterlauge und durch Pressen zwischen Papier entfernt man grösstentheils das den Krystallen noch anhängende unzer-setzte Bittermandelöl. Die Krystalle werden nach dem Pressen auf dem Filter mit Aether abgewaschen.

Die prismatischen Krystalle sind farblos, meistens erhält man körnige Krystalle. In Alkohol und Aether sind dieselben, jedoch nicht ohne Zersetzung, löslich; die ätherische Lösung setzt beim

Verdunsten feine spiefsige Krystalle ab. An der Luft längere Zeit liegen gelassen, entwickeln sie einen eigenthümlichen Geruch und färben sich gelb; sie schmecken bitter und zersetzen sich bei 100° sehr rasch.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde die Substanz im Vacuo durch mehrere Wochen getrocknet.

Der Kohlenstoff wurde durch eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferdrehspänen bestimmt.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,837 Kohlensäure, welches 65,12 pC. Kohlenstoff entspricht.

Eine zweite Bestimmung lieferte auf 0,186 Grm. Substanz 0,444 Kohlensäure, entsprechend 65,10 pC. Kohlenstoff.

Die Schwefelbestimmungen wurden nicht mit Salpetersäure gemacht, weil Verluste bei der Schwefelbestimmung dieser Substanz unvermeidlich sind, indem bei der Temperatur, welche durch die Reaction der Salpetersäure auf die Substanz entwickelt wird, ein Theil unoxydirt sich verflüchtigt.

Erhitzt man die Substanz in einer Platinschale vorsichtig mit Aetzkali unter nachfolgendem Zusatze von Salpeter, so gelingt es, die Totalmenge des Schwefels zu oxydiren und sodann mit salpetersaurem Baryt zu bestimmen. Auch nach der Methode mit kohlensaurem Baryt und Salpeter erhielt ich gute Resultate.

1,094 Grm. Substanz, mit Aetzkali und Salpeter behandelt, gaben 1,725 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,61 pC. Schwefel.

Ferner wurden auf 0,4595 Grm. Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Baryt verbrannt, 0,733 Grm. schwefelsaurer Baryt = 21,88 pC. Schwefel erhalten.

Der Stickstoff wurde mit Natronkalk mittelst des Varrentrapp-Will'schen Apparates bestimmt.

0,351 Grm. Substanz gaben 0,232 Platin, welche Menge 9,4 pC. Stickstoff entspricht.

Der Wasserstoff wurde aus dem Verluste mit 3,87 pC. berechnet, aus dem Grunde, weil die Wasserstoffbestimmung der schwefelhaltigen Körper nach der üblichen Methode fehlerhaft ist, denn das durch die Verbrennung gebildete, im Chlorcalcium absorbirte Wasser reagirte mir stets sauer. Der Fehler bei der Wasserstoffbestimmung wird jedoch kleiner, wenn man das Bleisuperoxyd in's Verbrennungsrohr selbst bringt.

Die erhaltenen procentischen Resultate sind :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	65,12	65,10	„	„	„
H	3,87	„	„	„	„
N	„	„	9,4	„	„
S	„	„	„	21,88	21,61.

Diese Bestimmungen harmoniren am besten mit nachstehender Formel :

	Rechnung		Versuch
C ₁₆	1200,0	65,30	65,12
H ₅	62,5	3,40	3,87
N	175,0	9,52	9,40
S ₂	400,0	21,77	21,61
	<hr/> 1837,5.		

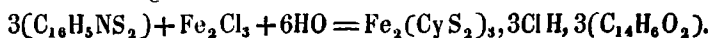
Ueber die Gruppierung der Elemente giebt uns die .

Zerlegung durch Eisenchlorid

genügenden Aufschlufs.

Bringt man eine Lösung von Eisenchlorid mit der Substanz zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth und beim Erhitzen destillirt eine ölartige Flüssigkeit über. Die blutrothe Färbung rührt von gebildetem Schwefelcyaneisen her, und das Oel hat, wie die Analyse ergibt, die Zusammensetzung des Bittermandelöls und auch alle übrigen Eisenschaften des Benzoylwasserstoffs.

Es zerlegen sich :



Die Verbindung $C_{16} H_5 N S_2$ ist demnach Schwefelcyanbenzoyl, in welchem sich mit Leichtigkeit Schwefelcyan und Benzoyl nachweisen lassen. Betrachtet man das von Etlting entdeckte Benzoyloxyd nach seiner Zusammensetzung $C_{14} H_5 O_2$, so ist das Schwefelcyanbenzoyl die Cyanverbindung desselben, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Zerlegung durch Alkohol.

Wird das Schwefelcyanbenzoyl mit fast wasserfreiem Alkohol gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffammoniak und Kohlensäure, zugleich färbt sich die Flüssigkeit gelb. Beim Erkalten scheiden sich weiße Blättchen ab, welche durch Auswaschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge befreit werden.

Die Substanz wurde unter der Luftpumpe getrocknet, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden.

0,386 Grm. Substanz gaben bei der Analyse 0,1820 Wasser = 5,2 pC. Wasserstoff und 1,0175 Kohlensäure = 71,8 pC. Kohlenstoff.

Eine zweite Verbrennung lieferte auf 0,350 Grm. Substanz 0,6927 Kohlensäure = 71,53 pC. Kohlenstoff, 0,1669 Wasser = 5,30 pC. Wasserstoff.

Die Schwefelbestimmung mit Salpeter und kohlensaurem Baryt gab auf 0,344 Grm. Substanz 0,4385 schwefelsauren Baryt = 17,49 pC. Schwefel.

Ferner wurden auf 0,569 Grm. Substanz 0,737 schwefelsaurer Baryt erhalten, was 17,77 pC. Schwefel entspricht.

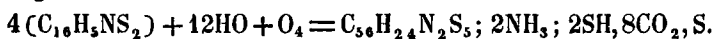
Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,410 Grm. Substanz genommen, sie lieferten 0,178 Grm. Platin = 5,80 pC. Stickstoff.

Ferner gaben 0,611 Grm. Substanz 0,254 Platin = 5,90 pC. Stickstoff.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende Formel :

Rechnung		Versuch					
C _{5,6}	71,80	71,8	71,53	"	"	"	"
H _{2,4}	5,13	5,2	5,30	"	"	"	"
N ₂	5,98	"	"	"	"	5,9	5,8
S ₅	17,10	"	"	17,77	17,49	"	"

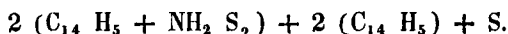
Dieser Körper entsteht aus dem Schwefelcyanbenzoyl nach folgendem Schema :



Der Schwefel erhält sich mit Hülfe des Schwefelwasserstoffammoniaks aufgelöst.

Das Auftreten dieser angeführten Zerlegungsproducte läßt sich mit voller Evidenz darthun, wenn man den Versuch derart zusammensetzt, daß man die flüchtigen Producte durch Eisen- vitriollösung und durch Barytwasser leitet. Directe Versuche bewiesen die Aufnahme von Sauerstoff.

Die Gruppierung der einzelnen Elemente verdeutlicht folgendes Schema :



C₁₄H₅ + NH₂S₂ ist Benzamid, dessen O durch S vertreten ist.

Zerlegung durch ammoniakhaltigen Alkohol und Wasser.

Eine heiße Lösung des Schwefelcyanbenzoyls in 40grädigem Weingeist, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird, giebt durch Zusatz von soviel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, beim Erkalten ein krystallinisches Pulver, welches schwierig von der Mutterlauge zu trennen ist. In Wasser unlöslich zersetzt es sich in seiner alkoholischen Lösung, weshalb das Umkrystallisiren des Körpers unmöglich.

Der Körper im Vacuo getrocknet gab folgende analytische Resultate :

0,2835 Grm. Subst. gaben 0,7485 Kohlensäure = 72,00 pC. Kohlenstoff; und 0,1455 Wasser = 5,78 pC. Wasserstoff.

Ferner wurden auf 0,2335 Grm. Substanz 0,1215 Wasser = 5,78 pC. Wasserstoff erhalten.

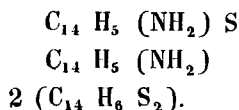
0,558 Grm. Substanz gaben 0,682 schwefelsauren Baryt = 16,76 pC. Schwefel.

0,655 Grm. Substanz lieferten 0,384 Platin = 6,6 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen stimmen am nächsten mit der Formel :

	Rechnung	Versuch
C ₅₆	71,49	72,00
H ₂₆	5,53	5,78
N ₂	5,95	6,60
S ₅	17,03	16,76.

Das folgende Schema mag die Gruppierung der Elemente anschaulich machen :



Zerlegung durch Erhitzen.

Erhitzt man das Schwefelcyanbenzoyl in einer Retorte im Oelbade, so schmilzt es unter Aufblähen bei der Kochhitze des Wassers und die Zersetzung desselben beginnt; bei 120° entweicht Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, und in die Vorlage destillirt zum Theil unzersetztes Bittermandelöl. Diese Zersetzungsproducte wirken, kaum dafs sie abgeschieden werden, neuerdings auf einander und röthen sich durch das entstehende Zeise'sche Salz. Bei dieser Temperatur ist auch der Geruch des Benzols bemerkbar. Bei einer Temperatur von 150° wird der gelblich schäumende Retorteninhalte plötzlich dünnflüssig, die Gasentwicklung hört auf und erst eine Temperatur von 210—220° bringt die Flüssigkeit zum Kochen. Das in kleiner Menge Uebergelende erstarrt im Retortenhalse zu einer in feinen Nadeln krystallisirten Masse. Unterbricht man bei dieser Temperatur die Ope-

ration, so erscheint nach dem Abkühlen die Masse als ein gelblicher harzartiger Körper, in dem feine nadelförmige Krystalle vertheilt sind. Durch Uebergießen mit 40grädigem Alkohol trennt man denselben in zwei Bestandtheile, der eine derselben bleibt, in Alkohol aufgeschwemmt, ungelöst, während der andere in die Lösung übergeht. Durch Abfiltriren trennt man die unlöslichen und beseitigt durch Auswaschen mit Weingeist die letzten Antheile des löslichen Körpers. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist krystallinisch, in Wasser unlöslich, in sehr kleiner Menge in Alkohol; durch eine Temperatur von 100° wird er nicht zersetzt und durch Salpetersäure nicht verändert.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd wurden auf 0,188 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,089 Wasser und 0,569 Kohlensäure erhalten; in 100 Gewichtstheilen 82,54 Kohlenstoff und 4,26 Wasserstoff.

Eine zweite Bestimmung gab 0,187 Grm. derselben Substanz 0,566 Grm. Kohlensäure = 82,51 pC. Kohlenstoff und 0,088 Grm. Wasser = 5,99 pC. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit Natronkalk in einem eigens construirten Apparate, welcher das Zurücksteigen der Salzsäure in das Brennrohr vollkommen hindert, gemacht.

0,231 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,204 Platin = 12,53 pC. Stickstoff. Diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten mit der Formel :

	Rechnung	Versuch		
		I.	II.	III.
C ₁₅	82,57	82,54	82,51	"
H ₅	4,59	5,26	4,99	"
N	12,85	"	"	12,53.

Laurent hat einen Körper, das Benzoylazolid (C₁₄H₅N), mit folgenden Resultaten untersucht :

		Laurent
C ₁₄	81,60	82,03
H ₅	4,79	4,88
N	13,64	13,08.

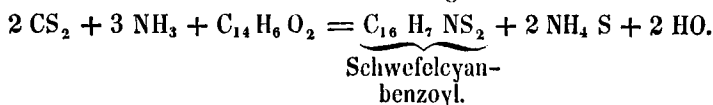
Der Körper $C_{15} H_5 N$ entsteht aus $C_{16} H_5 NS_2$ durch Austreten von Schwefelkohlenstoff; ein zweites Atom des Schwefelcyanbenzoyls liefert die anderen Producte, welche bei dieser Zerlegung auftreten.

Der von mir untersuchte Körper $C_{15} H_5 N$ steht in Hinsicht seiner Eigenschaften sehr nahe dem Benzoylazotid.

Die von dem in Alkohol unlöslichen Körper abfiltrirte Flüssigkeit läßt durch Zusatz von Wasser den gelösten Körper mit Spuren von Krystallisation fallen. Durch Auswaschen mit verdünntem Weingeist und nachherigem Pressen zwischen Papier erhält man eine gelbe harzartige Masse, die von anderweitigen anhängenden Zerlegungsproducten einen eigenthümlichen Geruch besitzt und nicht rein zu erhalten war.

Diese Untersuchung hat uns mit einer Reihe von Substanzen bekannt gemacht, in denen allen die Gegenwart von $C_{14} H_5$ sich herausstellt, verbunden mit verschiedenen Quantitäten von Schwefel, Amid oder Schwefelcyan.

Die Entstehung einer Schwefelcyanverbindung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Bittermandelöl erklärt sich aus dem Verhalten von CS_2 und NH_3 , welches nach den Versuchen von Zeise in Folgendem besteht :

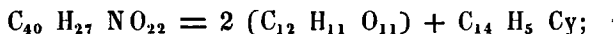


Das Schwefelammonium ist in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten.

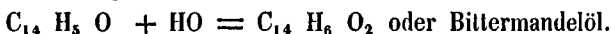
Das Amygdalin, $C_{40} H_{27} O_{22} N$, läßt sich nach den Producten, die es bei der Berührung mit Synaptase liefert, als $2 (C_{12} H_{10} O_{10}) + C_{14} H_6 O_2 + C_2 NH$ betrachten. Es ist übrigens höchst unwahrscheinlich, daß Bittermandelöl und Blausäure in dem Amygdalin fertig gebildet enthalten sind, da dem Amygdalin alle die Reactionen nicht zukommen, welche die Blausäure und das Bittermandelöl characterisiren. Die Blausäure

und das Bittermandelöl stehen zu dem Amygdalin offenbar in einem anderen Verhältnifs, als das Saligenin zum Salicin.

Ausgehend von der Zusammensetzung des oben beschriebenen Schwefelcyanbenzoyls läßt sich für die rationelle Zusammensetzung des Amygdalins folgender Ausdruck aufstellen *) :



dieses letzte Glied der Formel ist die dem beschriebenen Schwefelcyanbenzoyl entsprechende Cyanverbindung, die ähnlich dem Schwefelcyanbenzoyl die Fähigkeit besitzen muß, durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu zerfallen in Blausäure einerseits und Bittermandelöl andererseits nach folgendem Schema:



Notiz über die nicht flüchtigen Säuren der Wurzel von *Valeriana officinalis*; von *Emil Czyrniczki*,

Assistenten am chemischen Laboratorium der k. technischen Academie
zu Lemberg.

Vor mehreren Jahren hat Runge angegeben, dafs in der Baldrianwurzel, Wurzel der Scabiosen etc. sich eine Säure vorfinde, welche mit Basen weifse, an der Luft grün werdende Salze gebe. Er gab ihr den Namen grünige Säure, das grüne Oxydationsproduct nannte er Grünsäure. Die von Runge beschriebenen Eigenschaften dieser Säure liefsen vermuthen, dafs diese Säure vielleicht identisch mit der Catechugersäure, $C_{14} H_7 O_7$, oder mit der Kaffeegersäure, $C_{14} H_8 O_7$, wäre.

Durch Hrn. Prof. Rochleder veranlafst, habe ich die Untersuchung dieser Säure im Laboratorium zu Prag begonnen und theile hier die bis jetzt gefundenen Resultate mit.

*) Dieselbe Ansicht hat Wöhler früher mitgetheilt. Vergl. Bd. LXVI, 239.