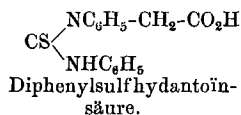
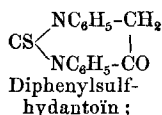
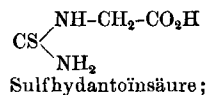
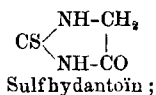
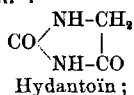


Zur Constitution der Sulfhydatoine und Sulfurethane*);

von C. Liebermann.

(Eingelaufen am 1. Januar 1881.)

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden durch eine Arbeit veranlaßt, welche Herr A. Lange **) in meinem Laboratorium ausgeführt hatte und deren Gegenstand das Diphenylsulfhydatoin, die Diphenylsulfhydatoinsäure, sowie ein Spaltungsproduct $C_9H_7NSO_2$ dieser durch Salzsäure ausmachte. Für die beiden ersteren Verbindungen, welche in analoger Weise aus dem Diphenylsulfoharnstoff entstanden waren, wie das Sulfhydatoin von Maly ***) und von Volhard †) und die Sulfhydatoinsäure von Maly ††) aus Sulfoharnstoff und Chloressigsäure, schien demnach eine mit diesen und dem gewöhnlichen Hydatoin analoge Formel gesichert. Dem entsprechend nahm Lange in seiner ersten Veröffentlichung mit Maly u. a. die folgenden Constitutionsbeziehungen an :



*) Vorläufige Notizen hierüber siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1588; **13**, 276, 682 und 1575.

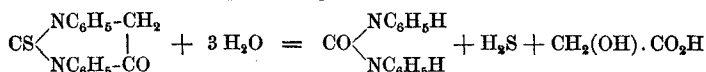
) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12, 595 und Inauguraldissertation, Göttingen 1880.

***) Wien. Acad. Ber. v. 13. Febr. 1873 und diese Annalen **168**, 133.

†) Diese Annalen **166**, 383 und Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 6

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1850; diese Annalen **169**, 380.

Diese Constitution schien auch durch die Spaltungsreaction des Diphenylsulphydantoïns durch Kali gestützt zu werden, welche Herr Lange Diphenylharnstoff ergab, der daraus die Zersetzungsgleichung :



folgerte. Als ich dann Herrn Lange veranlafste, den Nachweis des Auftretens der Glycolsäure auch bei gemäßigter Einwirkung des Alkali's zu führen, zeigte es sich, dafs nicht Glycolsäure und Schwefelwasserstoff, sondern Thioglycolsäure [Sulfoglycolsäure *)] als erstes Spaltungsproduct erscheint.

Dieser Befund, welcher sofort Zweifel an der Richtigkeit der für das Diphenylsulphydantoïn angenommenen Constitution erwecken mußte, erschien übrigens nicht ganz unerwartet. Schon früher hatte Jäger **) aus Anilin (resp. Toluidin), Rhodanammonium und Chloressigsäure Verbindungen dargestellt, welche bei einer der Monophenyl- (resp. Toly-)sulphydantoïnsäure gleichen Zusammensetzung die analoge Spaltung in Monophenyl- (resp. Toly-)harnstoff und Thioglycolsäure erlitten. Bedenkt man nun, dafs nach Schiff ***) aus Anilin und Rhodanammonium sich Monophenylsulfoharnstoff bilden kann †), so kommt man leicht zu der Ansicht,

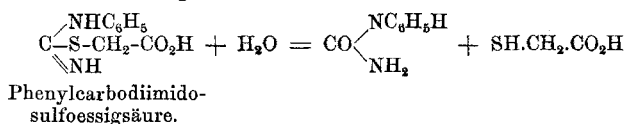
*) Im folgenden werde ich den Namen Thioglycolsäure, welcher sich mehr eingebürgert zu haben scheint, als die Bezeichnung Sulfoglycolsäure, auch meinerseits anwenden.

) Journal für prakt. Chemie [2] **16, 17. Herr Jäger hatte auch seinerzeit als Assistent meines Laboratoriums die erste Inangriffnahme von Lange's Arbeit veranlaßt.

***) Diese Annalen **148**, 338.

†) Ein von mir eigens angestellter Versuch, in welchem Anilin, Rhodanammonium und Alkohol in dem von Jäger benutzten Mengenverhältniß. unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen Salzsäure im Wasserbade längere Zeit erhitzt wurden, ergab nach Entfernung des Alkohols neben allerdings noch vorhandenen

dafs die Verbindung von Jäger, entsprechend der einen von Lange's Diphenylverbindungen, als Monophenylsulphydantoïn-säure zu betrachten sei. Jäger ist übrigens weit entfernt, seine Verbindungen als Sulphydantoïnsäuren anzuerkennen, er bezeichnet sie vielmehr mit einem eigenen Namen als Phenyl-(resp. Toly-)-carbodiimidosulfoessigsäure. Dagegen legt er seinen Verbindungen Constitutionsformeln bei, welche mit deren Zersetzung in sehr gutem Einklang stehen, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist :



*Die Constitution der Sulphydantoïne (gemeinsam mit
A. Lange bearbeitet).*

Um die Sulfoglycolsäure als Spaltungsproduct des Diphenylsulphydantoïns neben Diphenylharnstoff nachzuweisen, wurde folgendermassen verfahren : 4 Th. Diphenylsulphydantoïn wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 1 Th. in Alkohol gelösten Kali's kurze Zeit gekocht. Nachdem durch Zusatz der nöthigen Menge Wasser zur erkalteten Lösung der Diphenylharnstoff gefällt und abfiltrirt ist, wird die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterläßt beim Verdunsten einen dicken sauren Syrup, welcher zur Entfernung von Resten mitgelösten Diphenylharnstoffs in wenig Wasser aufgenommen und daraus in gleicher Weise wieder mit Aether ausgeschüttelt wird. So stellt die Substanz einen zur Analyse ungeeigneten übel-

Rhodanverbindungen reichliche Mengen durch Wasser fällbaren Monophenylsulfoharnstoffs, der, wie eine Stickstoffbestimmung (gef. 18,5 pC. N, ber. 18,5 pC. N) und der Schmelzpunkt 154° zeigten, ganz rein war.

riechenden Syrup dar, dessen wässrige Lösung Bleizucker-, Silber- und überschüssige Barytlösung in weissen Niederschlägen fällt. Der Barytniederschlag, in Wasser suspendirt, geht beim Einleiten von Kohlensäure unter Abscheidung von Baryumcarbonat als neutrales Baryumsalz in Lösung. Ferner scheiden wässrige Lösungen der Säure auf vorsichtigen Zusatz von Sublimatlösung eine Quecksilberverbindung in sehr charakteristischen flimmernden Schüppchen ab. Die sämtlichen Reactionen kennzeichnen die Substanz als Thioglycolsäure, deren Salze neuerdings in sehr eingehender Weise von Claesson *) untersucht worden sind. Das schärfste und charakteristischste Reagens auf Thioglycolsäure wurde übrigens zur Zeit, als wir unsere Thioglycolsäure bereits identificirt hatten, von Andreasch **) aufgefunden. Es besteht darin, daß Lösungen von Thioglycolsäure, welche mit Salzsäure angesäuert und mit etwas Eisenchlorid versetzt sind, bei tropfenweisem Zusatz von verdünntem Ammoniak eine schön purpurrothe Färbung ergeben, welche so lange beim Umschütteln wieder verschwindet, als noch überschüssige Salzsäure vorhanden ist. Wir haben nicht versäumt, unsere Säure auch dieser Reaction, für die wir übrigens selbst schon einige Anzeichen beobachtet hatten, zu unterwerfen, und können die Angaben von Andreasch nur vollkommen bestätigen. Im Uebrigen zeigen die folgenden Analysen der Salze, daß unsere Säure Thioglycolsäure ist.

Thioglycolsaures Baryum, $(\text{SH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2)_2\text{Ba}$. — Die wässrige Lösung der Säure wurde mit reinem Baryumcarbonat gekocht und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Sorgt man dafür, daß dieser Niederschlag zuvor ganz lufttrocken geworden ist, so läßt er sich, ohne in einen zähen Zustand überzugehen, alsdann bei 100° bis zur Gewichtsconstanz trocknen.

*) Diese Annalen **187**, 113.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12, 1390.

	Berechnet für $C_4H_6S_2O_4Ba$	Gefunden
C	15,05	14,95
H	1,88	1,98
S	20,06	20,11
Ba	42,95	42,59.

Thioglycolsäures Blei, $(SH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Pb$. — Die Lösung des Baryumsalzes gab mit Bleizuckerlösung einen weissen flockigen Niederschlag, in welchem nach dem Trocknen bei 100° gefunden wurde :

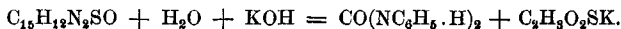
	Berechnet für $C_4H_6S_2O_4Pb$	Gefunden
Pb	53,21	53,11.

Die Substanz hatte daher die Zusammensetzung des normalen Bleisalzes; das basische „bleithioglycolsäure Blei“, $Pb(SCH_2 \cdot CO_2)$, von Claesson *) hatte sich also hier nicht gebildet. Der Grund liegt wohl darin, dafs wir das thioglycolsäure Baryum im Ueberschufs gehalten hatten, wobei, wie Claesson angiebt, bedeutend bleiärmere Niederschläge als sein bleithioglycolsäures Blei entstehen.

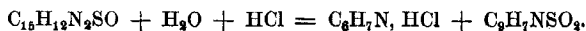
Thioglycolsäures Quecksilber, $(SH \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Hg$.

	Berechnet	Gefunden
Hg	52,36	51,71
S	16,75	17,01.

Hiernach ist nun der Zerfall des Diphenylsulfhydatoins durch die Gleichung auszudrücken :



Schon oben ist erwähnt worden, dafs Lange aus dem Diphenylsulfhydatoin durch Salzsäure ein Spaltungsproduct von der Zusammensetzung $C_9H_7NSO_2$ erhalten hatte. Man kann sich dessen Bildung so vorstellen, dafs aus dem Diphenylsulfhydatoin durch Salzsäure und Wasser ein Molecul Anilin herausgenommen wird :



*) Diese Annalen 187, 123.

Es war nun für die Constitution dieser Verbindung von Interesse, zu erfahren ob sie in gleicher Weise die Spaltung in Thioglycolsäure erfährt. In der That geht diese Spaltung beim Kochen mit alkalischen Mitteln, wozu hier Barythydrat verwendet wurde, sehr leicht vor sich und liefert nach folgender Gleichung Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Thioglycolsäure neben secundär aus dem Diphenylharnstoff entstehendem Anilin :

$$2 \text{ C}_6\text{H}_7\text{NSO}_2 + 2 \text{ Ba}(\text{OH})_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{BaCO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{Ba}.$$

Das Baryumsalz der Thioglycolsäure wurde analysirt :

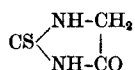
	Berechnet	Gefunden	
Ba	42,95	42,67	42,62.

Um aus dem beobachteten Auftreten der Thioglycolsäure weitergehende Schlüsse bezüglich der Constitution des Diphenylsulphydantoïns und seines Spaltungsproducts ziehen zu können, erschien zunächst die Prüfung der Frage geboten, ob die Thioglycolsäure in den erwähnten Spaltungsprocessen nicht etwa durch secundäre Reactionen gebildet sein konnte. In dieser Hinsicht liefs sich etwa denken, dafs Glycolsäure beim Kochen mit Schwefelalkalilösungen oder beim Digeriren mit zuerst gebildetem Diphenylsulfoharnstoff in Thioglycolsäure möchte übergehen können. Unsere Versuche in dieser Richtung blieben negativ, auch später noch, als wir sie nach Bekanntwerden der scharfen Thioglycolsäurereaction von Andreasch wiederholten. Gleichzeitig *) mit uns hatte sich aber auch Andreasch dieselbe Frage vorgelegt und sie gleichfalls durch das Experiment negativ beantwortet. Andreasch war zu dieser Prüfung dadurch veranlaßt worden, dafs ihm die Spaltung von Sulphydantoïn mit Barythydrat wider sein Erwarten Di-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1385. Die Publication der Spaltung des Sulphydantoïns durch Andreasch ist etwas früher erfolgt als die unsere am Diphenylsulphydantoïn; siehe darüber auch Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1588.

cyandiamid und Thioglycolsäure ergeben hatte. Die Reaction ist der von uns an der diphenylirten Verbindung beobachteten ganz analog, nur dafs im ersteren Falle das Cyanamid als solches, im letzteren aber mit einem Molecul Wasser verbunden in der Form des zugehörigen Harnstoffs auftritt. Andreasch's und unsere Versuche unterstützen sich also darin gegenseitig, die Thioglycolsäure als ein primäres Product in diesen Reactionen erscheinen zu lassen *).

Dafs die primäre Bildung von Thioglycolsäure mit der bisherigen Formel des Sulphydantoins :

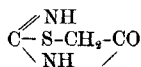


und seiner phenylirten Derivate nicht in einfachen Zusammenhang gebracht werden kann, liegt auf der Hand. In der Erklärung des Vorgangs aber stimmen Andreasch und wir keineswegs überein. Während Andreasch annimmt, es trete „eine Art Wanderung des Schwefelatoms im Sulphydantoïn ein, indem sich dasselbe vom Harnstoffrest abtrennt und mit dem Glycolyl verbunden als Thioglycolsäure erscheint“, waren wir von vorn herein **) nicht im Zweifel, dafs die Formel des Sulphydantoins und wie wir sogleich an sämtlichen bekannten Sulphydantoïnen weiter begründen werden, die der ganzen Klasse der Sulphydantoïne geändert werden müsse.

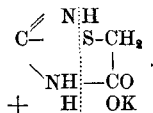
Mit der Abspaltung der Thioglycolsäure steht nur die veränderte Formel des Sulphydantoins :

*) Sehr auffallend ist, dafs nach einer Notiz von Claus und Neuhöffer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 694 und **10**, 826) Sulphydantoïn durch Ammoniak bei 130° in Rhodanammonium und Amidoessigsäureamid zerfallen soll. Eine ausführlichere Mittheilung über den Gegenstand ist mir nicht bekannt geworden. Sollte die Eisenreaction eine Verwechslung von Rhodanammonium mit Thioglycolsäure veranlaßt haben?

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12, 1588.

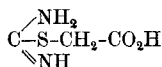


im Einklang, welche annimmt, daß der Glycolylrest nicht mit den beiden Amidgruppen, sondern einerseits mit dem Schwefel in Bindung steht und deshalb in Verbindung mit diesem bei der Einwirkung des Alkali's austritt, gemäß dem punktierten Spaltstrich :

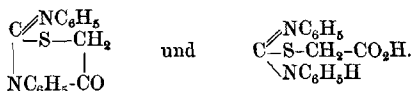


Es wird demnächst zu untersuchen sein, inwieweit diese Formel, als typisch genommen, der Spaltung der abgeleiteten Sulfhydatoïne entspricht und wieweit sich mit ihr auch die Bildungsweisen dieser Verbindungsgruppe erklären lassen.

Die Sulfhydatoïnsäure erhielt die neue Formel :



und das Diphenylsulfhydatoïn und die zugehörige Säure die Formeln :

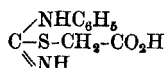


Es ist klar, daß sämtliche Sulfhydatoïne (resp. -säuren) als eins der Spaltungsstücke Thioglycolsäure liefern müssen.

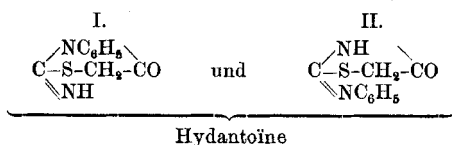
Diefs habe ich in der That für das von P. Meyer *) dargestellte Monophenylsulfhydatoïn, welches ich nach seiner Vorschrift aus Monophenylsulfoharnstoff und Chloressigäther darstellen liefs, bestätigt gefunden.

Die Phenylcarbodiimidoessigsäure von Jäger, welche diesem bei der Spaltung Thioglycolsäure lieferte, ist mit ihrer von Jäger aufgestellten Formel :

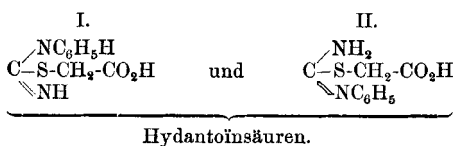
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1965.



als Monophenylsulphydantoïnsäure zu bezeichnen. Sie bildet also möglicherweise die Säure zu dem von P. Meyer aufgefundenen Sulphydantoïn, welcher Zusammenhang dem letzteren entgangen zu sein scheint. Die letztere Frage wird dadurch complicirter, dafs sich für monoalkylirte Hydantoïne und Hydantoïnsäuren aus der obigen allgemeinen Formel je zwei Isomere ableiten lassen, z. B. für Phenyl :



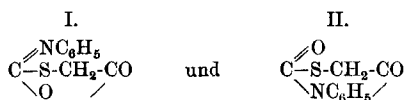
und



P. Meyer's Phenyl- (resp. Toly-)sulphydantoïn kommt, seiner Entstehungsweise aus Sulfoharnstoff und Chloracetanilid (-toluid) nach, die Formel I. der Sulphydantoïne zu, wogegen Jäger's Verbindung der Formel II. der Sulphydantoïnsäuren anzugehören scheint, da ich beide Verbindungen nicht in einander überführen konnte *).

*) Diefs liefs sich schon daraus schliessen, dafs P. Meyer anführt, sein Phenylsulphydantoïn gebe mit Natronlauge ein schön krytallisirtes Natronsalz, während das Natronsalz aus Jäger's Säure von diesem wegen seiner leichten Löslichkeit überhaupt nicht dargestellt werden konnte. Von der Richtigkeit der Meyer'schen Angaben habe ich mich überzeugt und gefunden, dafs aus dem Natronsalz durch Säure wieder unverändertes Phenylsulphydantoïn (Schmelzpunkt 178°) gefällt wird. Das Natronsalz der Jäger'schen Verbindung glaubte ich durch Zusammenreiben der Säure mit Natronlauge zuerst allerdings

Auch für das oben erwähnte, von Lange erhaltene Spaltungsproduct des Diphenylsulfhydantoins ist jetzt mit Zugrundelegung der Sulfhydantoinformel und der Spaltung in Thioglycolsäure die Constitution leicht zu finden. An Stelle des Phenylimidrestes C_6H_5N , welcher mit zwei Wasserstoffatomen als Anilin ausgetreten ist, ist nämlich ein Sauerstoffatom in das Diphenylsulfhydantoin getreten. Auch hier ergeben sich zwei mögliche Formeln :



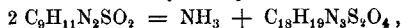
von denen aus weiter unten zu besprechenden Gründen der ersten Formel der Vorzug gegeben werden muß.

Die Bildung dieses Spaltungsproducts des Diphenylsulfhydantoins ist auch noch deshalb von Interesse, weil sie einem

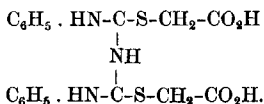
auch erhalten zu haben. Hierbei verdickt sich die Masse unter Wärmeentwicklung und Entstehung eines eigenthümlichen Geruchs. Auch bei guter Kühlung entwickelt sich aber stets gleichzeitig Ammoniak. Die in Wasser gelöste Masse läßt auf Säurezusatz einen weißen Niederschlag fallen, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt bei 112 bis 115° schmilzt. Er ist daher nicht mehr die ursprüngliche Säure, auch nicht der Zusammensetzung nach. Die Analysen ergaben Zahlen, welche zur Formel $C_{18}H_{19}N_3S_2O_4$ führen.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3S_2O_4$	Gefunden			
C	53,33	53,40	53,11	—	—
H	4,69	5,53	5,70	—	—
N	10,37	—	—	10,78	—
S	15,80	—	—	—	15,65.

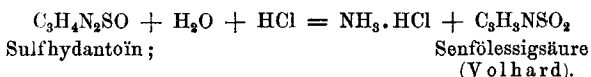
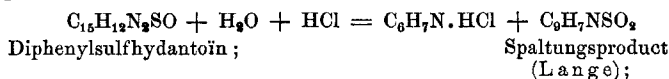
Die Substanz, welche durch Austritt eines Moleculs Ammoniak aus zwei Moleculen Phenylsulfhydantoinsäure entstanden ist :



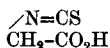
hat wahrscheinlich die Formel :



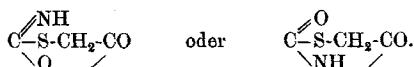
ganz analogen, von Volhard *) beobachteten Zersetzungsvorgang durch Säuren am Sulfhydatoin entspricht, welcher Volhard zur Senfölessigsäure führte. Die Analogie wird aus dem Parallelismus der beiderseitigen Zersetzungsgleichungen ersichtlich :



Senfölessigsäure entsteht auch ebenso als Nebenproduct bei der Darstellung des Sulfhydantoins, wie Lange's Spaltungsproduct bei der des Diphenylsulfhydantoins. Auch äußere Aehnlichkeit nähert beide Verbindungen einander. Wir glauben daher Volhard's Formel :



der Senfölessigsäure eine der beiden dem Lange'schen Spaltungsproduct analogen entgegensetzen zu sollen :

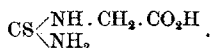


Die Säurenatur dieser Verbindung, deren Salze Claesson untersucht hat, würde sich auch bei Annahme unserer Formeln genügend durch die mit der Imidgruppe verbundene Atomgruppierung erklären lassen. Dagegen lassen nur diese Formeln, nicht aber die von Volhard die Möglichkeit einer Phenylierung am Stickstoff zu.

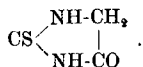
Es muß nun noch gezeigt werden, daß auch die Bildungsweisen der zur Gruppe der Sulfhydatoine gehörigen Verbindungen mit deren veränderten Formeln in Einklang gebracht werden können; dieser Nachweis ist um so mehr geboten, als die bisherigen Constitutionsannahmen sich gerade

*) Journal für praktische Chemie [2] 9, 6.

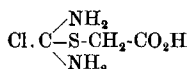
auf die Bildungsweisen stützten. Für den einfachsten Körper der Gruppe, die Sulphydantoinsäure, nahm man bisher an, daß das Chloratom der Chloressigsäure mit einem der vier sämtlich gleichen und an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Sulfoharnstoffs als Salzsäure austrete, während der einwerthige Rest $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ das fortgenommene Wasserstoffatom ersetze, wodurch man folgende Formel erhielt :



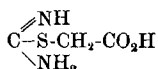
Die Sulphydantoinbildung ist dann eine einfache Anhydridbildung zwischen dem Carboxyl und dem zweiten Amid :



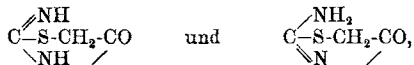
Für die veränderten Formeln muß eine andere Bildungsart angenommen werden, so zwar, daß von der zum Sulfoharnstoff zutretenden Chloressigsäure die Doppelbindung des Schwefels an den Kohlenstoff einmal gelöst wird, indem Chlor an den Kohlenstoff und der einwerthige Rest $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ an den Schwefel tritt. In der ersten Phase der Reaction würde so ein Additionsproduct :



entstehen, welches leicht Salzsäure verlieren und in :

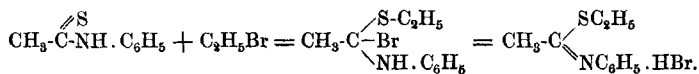


übergehen könnte. Die Hydantoinbildung könnte dann ähnlich wie vorher allerdings in zweierlei Weise verlaufen :

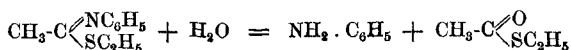


wovon oben nur die erstere in Rücksicht gezogen ist, da die zweite wegen der Existenz des Diphenylderivats unwahrscheinlicher ist.

Eine derartige Auffassung der Sulphydantoinbildung würde bis vor nicht sehr langer Zeit noch als ziemlich ungewöhnlich erschienen sein. In den letzten zwei Jahren ist aber namentlich von Wallach *) und dessen Schülern eine Reihe hervorragender Arbeiten ausgeführt worden, durch welche eine ähnliche Wirkungsweise des doppelt-gebundenen Schwefels auch für andere Verbindungsgruppen höchst wahrscheinlich geworden ist. So wird nach Wallach und Bleibtreu **) aus Thiacetanilid und Bromäthyl ein krystallisirendes Additionsproduct erhalten, welches das bromwasserstoffsäure Salz des Aethylthiacetanilids und in folgender Weise entstanden zu sein scheint :



Auch hier ist, wie aus den Reactionen des Aethylthiacetanilids aufs Schärfste hervorgeht, das zugeführte Aethyl mit dem Schwefel in Bindung getreten und überhaupt die eben angeführte Reaction durchweg der für die Sulphydantoinbildung angenommenen parallel. Zahlreiche alkylierte Thiamide von analoger Constitution sind von Bernthsen ***) und von Wallach und Bleibtreu dargestellt worden. Durch Säuren zerfallen sie sämmtlich, ein Beweis ihrer Constitution, unter Bildung von Thiaccetsäureäthern; ihre allgemeine Zerfallsgleichung, für welche hier die des Aethylthiacetanilids als Beispiel stehen mag :



ist der Entstehungsgleichung des Lange'schen Spaltungsproducts völlig analog :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1590.

) Dasselbst **12, 1061.

***) Diese Annalen **107**, 341.

Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Alkali Rhodanäthyl und Mercaptan entwickeln. Die entsprechenden Methyl- und Benzylverbindungen haben Bernthsen und Klinger *) dargestellt, und die erstere vom jodwasserstoffsäuren Methylthioharnstoff ganz verschieden, sowie unter geeigneten Bedingungen Schwefelmethyl abspaltend gefunden. Sie fassen diese Verbindungen als Sulfinverbindungen auf, und in der That ist auch das, was wir oben als erste Phase der Sulphydantoinbildung annahmen, die Addition von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoffe, nichts anderes als die Sulfinreaction.

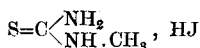
Leider sind die von Claus bewerkstelligten Additionen von Brom, Chlor, Chloracetyl, Chloressigsäure u. a. an Sulfoharnstoff bisher zu wenig durchgearbeitet, um mehr als einen flüchtigen Hinweis auf sie zu gestatten. Das Additionsproduct von Chloressigsäure an Sulfoharnstoff dürfte aber wohl die gesuchte erste Phase der Sulphydantoinbildung sein.

Gegenüber der leichten Addition der Sulfoharnstoffe ist der von Claus hervorgehobene Umstand bemerkenswerth, daß sich an Sulphydantoin weder Cl_2 noch Bromäthyl anlagert. Der Grund dieser Verschiedenheit ist offenbar darin zu suchen, daß das Sulphydantoin nicht mehr die Gruppe $\text{C}=\text{S}$ des Thioharnstoffs enthält.

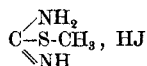
Das Nichtvorhandensein eben dieser Gruppe macht sich auch darin geltend, daß nach den übereinstimmenden Erfahrungen von Volhard, Maly und Mulder am Sulphydantoin und Lange's am Diphenylsulfohydanoin diese Verbindungen sich nicht mit gleicher Leichtigkeit wie die Sulfoharnstoffe nach Hofmann entschweifeln lassen. Sehr schlagend zeigt sich dieser Unterschied in Klinger und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 492 und **12**, 574.

Bernthsen's Untersuchung, indem das jodwasserstoffsäure Salz des Methylthioharnstoffs :

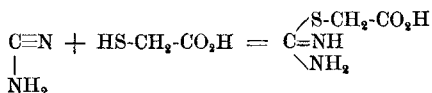


sich durch Silberoxyd sehr leicht entschweifelt, während das gleiche für den isomeren Jodmethylthioharnstoff :



nicht der Fall ist.

Den besten Beweis für die Constitution von Verbindungen werden wir immer aus geeigneten synthetischen Bildungsweisen derselben schöpfen. In dieser Hinsicht gehe ich weiter unten etwas näher auf die Synthese des Lange'schen Spaltungsproducts ein. Hier sei nur noch hervorgehoben, daß es seit unserer Aufstellung der neuen Sulfhydatoïnformel Andreasch *) geglückt ist, den schlagendsten Beweis für deren Richtigkeit zu erbringen, indem es ihm gelang, durch einfaches Eindampfen eines wässrigen Gemischs von Cyanamid und Thioglycolsäure Sulfhydatoïn zu erzeugen. Der Proceß entspricht der Gleichung :



Mit der Begründung einer neuen Sulfhydatoïnformel schwindet entweder die Analogie mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, oder wir treten der Frage gegenüber, ob gleichzeitig auch die Formeln der Sauerstoffverbindungen geändert werden sollen. Für die letztere Alternative fehlt es vorläufig durchaus an zureichenden Gründen. Bezüglich der Verschiedenheit der bisher als analog constituirt angesehenen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen werden wir dagegen nicht bei der Gruppe der Sulfhydatoïne stehen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1423.

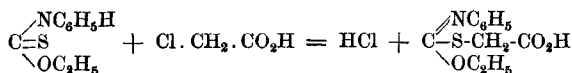
bleiben können, die Thiamide, die Sulfurethane, welchen im folgenden ein besonderes Kapitel gewidmet ist, vielleicht auch die Sulfoharnstoffe zeigen Verschiedenheiten gegenüber den Sauerstoffanalogen, welche auf feinere Unterschiede in der Constitution, wenigstens der Derivate, werden zurückgeführt werden müssen. Wenn auch die früheren Analogieschlüsse keineswegs als voreilig bezeichnet werden dürfen, so werden wir uns doch allmählig daran gewöhnen müssen, daß die so verschiedene Natur der hier sich vertretenden Elemente in ähnlichen Reactionen andere Verbindungsformen erzeugt.

Phenylsenfölglycolid, $C_9H_7NO_2S$

(gemeinsam mit M. Völtzkow bearbeitet).

An dieser Stelle mögen noch einige weitere Bildungsweisen der Verbindung, welche man aus Diphenylsulfhydantoin und Salzsäure erhält, Platz finden, weil sie für die Formel dieser Verbindung entscheidend sind.

In der Absicht, die Wirkung der Chloressigsäure auf andere geschwefelte Verbindungen zu untersuchen, erhitzten wir gleiche Molecule Phenylsulfurethan und Chloressigsäure unter Zusatz sehr wenig absoluten Alkohols mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 150 bis 160°. Wir erwarteten hierbei die Reaction im Sinne der Gleichung :



verlaufen zu sehen. Der Rohrinhalt stellte nach dem Erkalten eine feste Krystallmasse dar, welche zur Entfernung der Chloressigsäure mit Wasser angerührt, abfiltrirt, auf Porcellan gestrichen und schliesslich stark abgepreßt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurden silberglänzende Blättchen und Nadeln erhalten, welche bei

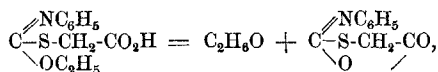
148° schmolzen und sich auch den übrigen Eigenschaften *) nach mit dem oben erwähnten Spaltungsproduct von Lange als identisch erwiesen.

Die Analyse bestätigte diese Identität :

	Berechnet für $C_9H_7NO_2S$	Gefunden				
C	55,96	56,22	55,80	—	—	—
H	3,63	3,68	4,14	—	—	—
N	7,25	—	—	7,50	7,78	—
S	16,59	—	—	—	—	17,44.

Die Zersetzung mit Barytwasser lieferte Anilin, Baryumcarbonat und Thioglycolsäure. Aus der reichlichen Menge des Quecksilbersalzes, welches von letzterer Säure erhalten wurde, konnte auf einen ziemlich quantitativen Verlauf dieser Zersetzung geschlossen werden **).

Von der ursprünglich erwarteten Verbindung unterscheidet sich die aus der Reaction der Chloressigsäure auf das Phenylsulfurethan erhaltene durch die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_6O , so dafs also bei dem Procefs eine Alkoholabspaltung vor sich gegangen ist, die kaum anders als nach folgendem Schema erfolgt sein kann :

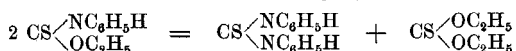


*) Hier mag bemerkt werden, dafs unsere Verbindung ebenso wie das identische Spaltproduct des Diphenylsulphydantoins doch bei weitem weniger löslich in kalten Säuren und Alkalien ist, als die für die letztere Substanz aus Lange's Dissertation (daselbst S. 23) gefolgert werden könnte. Nur starke Säuren und Alkalien veranlassen eine allmähliche Lösung.

) Später (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13, 1579) hat Herr Völitzkow auf meine Veranlassung die homologue Tolylverbindung $C_{10}H_9NO_2S$ dargestellt und bei dieser durch eine indirecte Analyse die Menge der beim Kochen mit Barytwasser sich bildenden Thioglycolsäure quantitativ bestimmt und in Uebereinstimmung mit der von der Formel verlangten Zersetzungsgleichung gefunden.

wonach sich als richtige Formel der Verbindung die erste der beiden oben für das Spaltungsproduct als möglich bezeichneten ergibt.

Um bei dieser Schlussfolgerung sicher zu gehen ist der Nachweis zu führen, daß sich das in Rede stehende Product wirklich aus dem Phenylsulfurethan selbst bildet. Es erscheint nämlich nicht undenkbar, daß das Phenylsulfurethan bei der angewandten Temperatur zuerst theilweise in Diphenylsulfoharnstoff und Thiokohlensäureäther gespalten werden könnte :



und daß die Chloressigsäure dann, wie in Lange's Fall, weiter auf Diphenylsulfoharnstoff einwirkt und bei sich steigendem Salzsäuregehalt zum Spaltungsproduct führt. Ein directer, auf die Bildung von Diphenylsulfoharnstoff aus Phenylsulfurethan gerichteter Versuch, bei welchem Phenylsulfurethan mit Alkohol und wenig Salzsäure bei 150 bis 160° erhitzt wurde, ergab ein negatives Resultat; bei einem zweiten unter sonst ganz ähnlichen Bedingungen angestellten wurde aber in der That eine theilweise Umwandlung in Diphenylsulfoharnstoff beobachtet. Beide Verbindungen lassen sich sehr leicht dadurch von einander trennen, daß man das sehr fein gepulverte Gemisch dieser Substanzen mit angewärmtem verdünnten Barytwasser ausschüttelt, wobei das Urethan, wie weiter unten gezeigt wird, in Lösung geht. Indessen wurden unter unseren Versuchsbedingungen nicht mehr als 10 pC. Diphenylsulfoharnstoff*) gebildet. Auf diese kann die obige Reaction aber deshalb nicht zurückgeführt werden, weil sie stets der Hauptsache nach Diphenylsulphydantoin geben

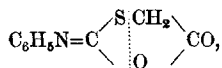
*) Seine Analyse ergab :

	Berechnet	Gefunden
C	68,42	68,16
H	5,26	5,27.

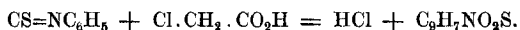
müßten, welches überhaupt nicht aufgefunden wurde, und nur sehr wenig Spaltungsproduct liefern könnten.

Statt fertiges Phenylsulfurethan zu der Reaction mit Chloressigsäure zu verwenden, kann man es sich in der Reaction selbst bilden lassen. Die Verbindung $C_9H_7NO_2S$ läßt sich daher sehr leicht von käuflichen Producten aus darstellen, indem man gleiche Molecule Phenylsenföl und Chloressigsäure in wenig Alkohol gelöst auf 160^0 erhitzt; die Ausbeute ist fast quantitativ.

Aus dieser Bildungsweise läßt sich für die Verbindung $C_9H_7NO_2S$ ein einfacher und für die Bezeichnung ihrer in analoger Weise entstehenden Homologen *) handlicher Name finden. Theilt man nämlich die rationelle Formel der Verbindung wie beistehend durch den punktirten Strich :



so sieht man, dafs sie aus Senföl und Glycolid zusammengesetzt erscheint. Die Verbindung soll daher fortan als „Phenylsenfölglycolid“ bezeichnet werden. Höhere Homologe können dann als Tolylsenfölglycolide“ u. s. w. benannt werden. Diese Betrachtung legte auch den Gedanken nahe, ob sich nicht Phenylsenföl und Chloressigsäure direct zu Phenylsenfölglycolid verbinden möchten entsprechend der Gleichung :



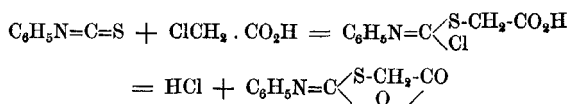
Diese Reaction läßt sich in der That ausführen, wenn man Chloressigsäure und Senföl mit dem gleichen Volum von Wasser und Alkohol absolut befreitem Aether löst und in der vorher angegebenen Art erhitzt. Der Rohrinhalt stellt eine gelbe Krystallmasse dar oder erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers zu einer solchen. Die erhaltenen Krystalle

*) Siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1579.

sind aber ziemlich schwer zu reinigen. Es haftet ihnen theils Phenylsenföl, theils noch eine andere Substanz an, welche sie wahrscheinlich harzig überzieht und dadurch ihre Benetzbarkeit und Löslichkeit in Wasser beeinträchtigt. Erst nach starkem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie in kochendem Wasser leicht löslich. Eigenschaften und Analyse erwiesen sie dann als identisch mit Phenylsenfölglycolid.

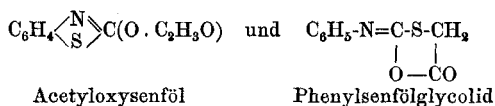
	Berechnet	Gefunden
C	55,96	56,04
H	3,63	3,91
N	7,25	7,53.

Demnach zeigt auch der doppelt-gebundene Schwefel des Senföls die Fähigkeit solche Additionen zu veranlassen, wie wir sie als erste Phase für die Sulphydantoïnbindung annehmen, und zwar hier :

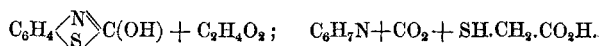


Zwischen Senföl und Glycolid selbst konnten wir eine Reaction nicht hervorrufen. Auch Phenylsenföl und Chloressigsäure lassen sich ohne zugefügten Aether nicht zu Phenylsenfölglycolid verbinden, da bei 150° Verharzung, bei 100° aber eine einfache Auflösung von Chloressigsäure im Senföl eintritt, aus welcher die erstere beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Bei 125° findet allerdings eine verfolgbare Reaction statt, die aber zu einem anderen Product — einer bei 134° schmelzenden schwefelfreien aber chlorhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOCl}$ — führt, deren Constitution noch nicht ermittelt ist.

Hier sei schliesslich noch bemerkt, dafs das Phenylsenfölglycolid mit Hofmann's Acetyloxysenföl isomer ist. Die Eigenschaften und die Reactionen beider Verbindungen sind sehr verschieden. Die Isomerie spiegelt sich in den Formeln :

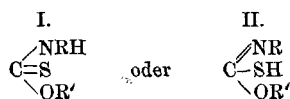


und in der Spaltung der beiden Verbindungen mit Alkalien in :



Die Constitution der Sulfurethane.

Ergibt die im Vorstehenden nachgewiesene Constitution und die Bildung des Phenylsenfölglycolids aus Phenylsenföl, daß auch der doppelt-gebundene Schwefel der Senföle Additionen veranlassen kann, die man bisher nur der zweiwerthig gebundenen Gruppe NR der Senföle zuschrieb, so fragt es sich, ob unter den zahlreichen, auf Addition an die Senföle beruhenden Derivaten der letzteren sich nicht vielleicht bereits solche befinden, bei denen die Addition durch das Schwefelatom herbeigeführt ist. Beispielsweise könnten die aus der Addition der Alkohole an die Senföle hervorgehenden Sulfurethane je nachdem die Addition vom S oder NR eingeleitet wird, die Constitutionsformeln :

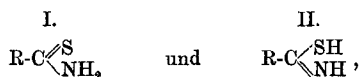


haben, oder es könnten aus der Reaction selbst zwei isomere Verbindungen derart hervorgehen, daß jeder von ihnen die eine der möglichen Formeln zukommt. Jedenfalls bedarf es daher eines erneuten Beweises, daß die von A. W. Hofmann, dem Entdecker dieser schönen Gruppe von Verbindungen, seinerzeit ihnen zugewiesenen Formeln *) ihnen auch heute noch zugeschrieben werden müssen.

*) Hofmann drückt (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 117 ff.) die Constitution der halbgeschwefelten Ure-

Die nachstehenden Versuche lassen einen solchen Zweifel jedenfalls wohlbegründet erscheinen, und wenn sie auch für die Sulfurethane selbst den vollen Entscheid über die eine oder andere Constitution nicht bringen, zeigen sie doch, daß es jedenfalls Derivate der Sulfurethane giebt, welchen die zweite Formel zu Grunde liegt.

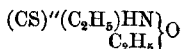
Der Unterschied zwischen den beiden möglichen Sulfurethanformeln ist genau der gleiche, wie zwischen den beiden Thiamidformeln :



von denen die erstere bisher angenommen wurde, die letztere aber von Wallach und dessen Schülern mit Sicherheit wenigstens für eine Anzahl von Thiamidderivaten erwiesen worden ist *).

Die Natur der vorliegenden Aufgabe bringt es mit sich, daß die Art der Beweisführung bezüglich der Constitution des Phenylsulfurethans und seiner Abkömmlinge derjenigen betreffs der Constitution der Thiamide sich in vieler Hinsicht nähert. Ich bin bei meinen Versuchen keineswegs absichtlich den Wegen von Wallach gefolgt, sondern durch das Verhalten der Verbindungen selbst dahin gedrängt worden. Ein Theil unserer Versuche wurde sogar ziemlich gleichzeitig und ohne gegenseitige Kenntniss der Arbeiten des Anderen ange-

thane allerdings nicht durch die obige atomistische, sondern durch eine Typenradicalformel :



aus, welche aber eine andere als die oben unter I. gegebene atomistische Deutung wohl nicht zuläßt.

*) Wallach's Arbeiten (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1061 und **13**, 527) zeigen, daß beide isomere Formen in den Derivaten $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{N}(\text{R}')_2 \end{array}$ und $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SR}' \\ \searrow \text{NR}' \end{array}$ existiren.

stellt. Um so bedeutungsvoller erscheint danach die überall in den beiden Verbindungsgruppen auftretende Analogie.

Des leichteren Vergleichs wegen will ich die Schlusfolgerungen, zu welchen die Arbeiten Wallach's an den Thiamiden geführt haben, hier voranstellen :

1) Die Thiamide sind in Alkalien löslich, die krystallisirte Alkaliverbindung des Thiacetanilids entsteht beim Lösen von Thiacetanilid in Natronlauge.

2) Durch Einwirkung der Alkylbromüre auf Natriumthiacetanilid entstehen Alkylthiacetanilide, deren Alkyl, wie sich aus der Spaltung ergibt, am Schwefel haftet.

Meine Versuche habe ich zuerst am Phenylsulfurethan durchgeführt und dann gemeinsam mit Herrn S. Natanson am p-Tolylsulfurethan wiederholt. Die dort gemachten Beobachtungen hat Natanson dann auch an der m- und o-Tolylverbindung durchweg bestätigt gefunden.

Zunächst beobachtete ich, dafs das Phenylsulfurethan, und, wie später gezeigt werden wird, auch seine Homologen eine schwache Säurenatur besitzt, die seine Löslichkeit in alkalischen Mitteln veranlaßt. Diese Eigenschaft scheint bisher theils übersehen, theils unbeachtet geblieben zu sein. In der Literatur finden sich nur zwei darauf bezügliche beiläufige Angaben. Die eine könnte man in einer Bemerkung Hofmann's *) finden, welcher gelegentlich der Mittheilung, dafs Aethylsulfurethan sich auch aus Senföl und Natron bilde, hinzufügt, dafs hierbei stets auch das „entsprechende Natronsalz“ entstehe. Höchstwahrscheinlich ist hiermit aber nicht ein Salz $\text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{=SNa} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, sondern eine Verbindung $\text{CS} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{H} \\ \text{ONa} \end{array}$, d. h. phenylsulfocarbaminsaures Natron gemeint. Schärfer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 117.

haben Beilstein und Kurbatow *) am Parachlorphenylsulfurethan die Säurenatur erkannt, indem sie vorschreiben, dasselbe zur Reinigung aus der alkalischen Lösung durch Säure zu fällen; sie haben diese Beobachtung indeß nicht weiter verfolgt.

Um das Phenylsulfurethan in kalten alkalischen Flüssigkeiten zu lösen, muß dasselbe zuvor gut zerrieben und mit der Flüssigkeit stark geschüttelt werden, da seine geringe Benetzbarkeit durch Wasser der Lösung entgegenwirkt. Dann löst es sich aber auch schon in ganz schwach alkalisch gemachtem Wasser. In der wässrigen Lösung der Alkalicarbonate löst es sich auch beim Erwärmen nicht. Dagegen wird es noch von warmem Ammoniak und von auf 60° erwärmten Barytwasser leicht und vollständig in Lösung gebracht. Aus der durch ein Nafsfiter filtrirten Barytlösung fällt auf Zusatz von Salzsäure das Phenylsulfurethan schneeweiss und völlig rein aus, wie die folgende Analyse zeigt :

	Berechnet	Gefunden
C	59,67	59,10
H	6,08	6,47,

so daß sich dieser Weg vortrefflich dazu eignet, das rohe Phenylsulfurethan von kleinen Mengen meist noch anhaftenden Senföls und Diphenylsulfoharnstoffs zu befreien. Der Schmelzpunkt so gereinigten Phenylsulfurethans wurde stets bei 71 bis 72°, also einige Grade höher beobachtet, als ihn Hofmann (65°) und nach ihm Schiff **) angeben.

So gelingt es nicht eine Natrium- oder Baryumverbindung des Phenylsulfurethans in fester Form zu gewinnen. Es wurde daher versucht zu der ersteren zu gelangen, indem man eine absolut ätherische Lösung von Phenylsulfurethan mit metal-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1490.

**) Daselbst 9, 1316.

lischem Natrium erhitzte. Das Alkalimetall wird aber hierbei nur sehr schwer angegriffen, da der erst entstehende weisse Ueberzug die weitere Einwirkung verhindert. Besser geht die Bildung vor sich, wenn man dem Aether geringe Mengen Alkohol zusetzt. Das entstandene weisse Pulver bot indeß zu geringe Garantien seiner Reinheit, um eine Analyse zulässig erscheinen zu lassen. Doch wurde constatirt, daß die Natriumverbindung mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl unter Abscheidung von Jodnatrium dieselbe Verbindung liefert, welche weiter unten aus dem Silbersalz dargestellt als Phenylsulfurethanmethyläther beschrieben ist.

Leichter gelingt dagegen die Darstellung der Silberverbindung des Phenylsulfurethans, da diese beim Mischen alkoholischer Phenylsulfurethanlösungen mit ammoniakalischer Silberlösung in weissen krystallinischen Flocken gefällt wird. Wird dabei die Silberlösung im Ueberschufs angewendet, so färbt sich der Niederschlag bald dunkel; man muß daher stets einen kleinen Ueberschufs von Phenylsulfurethan anwenden. Uebrigens fallen sich gleiche Molecule Silbersalpeter und Phenylsulfurethan gegenseitig vollkommen aus. Zur Gewinnung eines reinen Präparats stellt man einerseits eine nur soweit concentrirte Lösung von Phenylsulfurethan in Alkohol dar, daß dieselbe durch etwa ihren vierten Theil an Wasser nicht dauernd gefällt wird. Andererseits löst man die nöthige Menge Silbernitrat in wenig kaltem Wasser auf, versetzt mit Ammoniak bis zur eben erfolgten Wiederauflösung des Silberoxyds und verdünnt die vorher gut abgekühlte Lösung mit ihrem vierfachen Volum Alkohol. Beide Flüssigkeiten werden unter Abkühlen schnell gemischt, der zuerst käsig ausfallende Niederschlag fällt beim Umrühren krystallinisch zusammen. Unter dem Mikroskop erscheint er als aus kleinen rosettenförmig gruppirten Nadelchen bestehend. Er wird schnell aus-

gewaschen und auf Thonplatten zur Trockne gebracht. Zur Analyse wurde er noch bei 70° getrocknet.

	Berechnet für $C_6H_{10}NSOAg$	Gefunden
Ag	37,50	37,62.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist $CS.NC_6H_5.OC_2H_5Ag$, d. h. ein Wasserstoff des Phenylsulfurethans ist durch Silber ersetzt worden. Der quantitative Verlauf der Reaction ergibt sich daraus, daß 14 g Phenylsulfurethan mit 12 g salpetersaurem Silber 20,0 g Silberniederschlag ergaben, während die Gleichung :

$C_6H_{11}NSO + AgNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 + C_6H_{10}NSOAg$
20,5 g erfordert.

Bleizuckerlösung fällt die alkoholische Sulfurethanlösung für sich nicht, wohl aber nach Zusatz von etwas Ammoniak in weissen warzenförmig gruppirten Nadelchen. Beim warmen Trocknen werden sie milchfarbig, so daß sie exsiccator trocken analysirt werden mußten. Es darf daher wohl angenommen werden, daß sie noch Wasser enthielten.

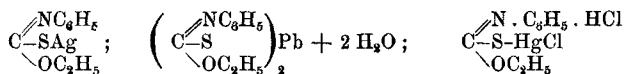
Gefunden wurden 33,54 pC. und 33,80 pC. Pb, während sich für $(CS.C_6H_5N.OC_2H_5)_2Pb + 2H_2O$ 34,40 pC. Pb berechnen.

Quecksilberchlorid fällt aus alkoholischer Phenylsulfurethanlösung weisse seideglänzende chlorhaltige Nadelchen. Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber bestimmt.

	Berechnet für $C_6H_{11}NSHgOCl_2$	Gefunden
Hg	44,34	45,04
Cl	15,73	15,76.

Der durch essigsaures Kupfer entstehende gelbgrüne Niederschlag wird alsbald milchfarbig und eignet sich daher nicht zur Analyse.

Diese Metallverbindungen dürften sich am besten als wahre Salze des Phenylsulfurethans nach folgenden Formeln auffassen lassen :



Die Blei- und Quecksilberverbindungen *) würden sich allenfalls auch als Doppelverbindungen :

$2 \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ und $\text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HgCl}_2$ deuten lassen, nicht so das Silbersalz, welches ebenso wie die daraus entstehenden Aether die erstere Auffassung bedingen.

Phenylsulfurethanmethyl- und -äthyläther. — Die Alkyljodüre greifen Phenylsulfurethansilber sehr leicht an. Um die Aether in Lösung zu erhalten, verdünnt man die Jodüre mit ihrem vierfachen Volum gewöhnlichen entwässerten Aethers und digerirt mit den Silbersalzen im Einschmelzrohr bei Wasserbadhitze. Die anfangs schnell fortschreitende Reaction verlangsamt sich bald, so dafs man das Erwärmen längere Zeit, 6 bis 7 Stunden, fortsetzen mufs. Vom Jodsilber abfiltrirt bleiben die Aether nach Verdunstung des Lösungsmittels als zähflüssige Oele von nicht unangenehmem Geruch zurück. Die Methylverbindung konnte nicht starr erhalten werden, dagegen wird die Aethylverbindung bei Winterkälte fest. Bei ölig gebliebenen Proben genügt das Hineinwerfen eines Krystalls, um die Masse zum Erstarren zu bringen.

Phenylsulfurethanmethyläther, $\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{SCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$. — Der Siede-

punkt liegt bei etwa 260 bis 265°, genauer läfst er sich nicht bestimmen, weil der Aether nicht ganz unzersetzt siedet. In Wasser ist er unlöslich, in starker Salzsäure löslich, aber daraus durch Wasser fällbar. Die Analyse wurde im offenen Schiffchen ausgeführt.

*) HgCl_2 - und Cu_2Cl_2 -Verbindungen sind beim gewöhnlichen Sulfurethan bereits länger bekannt (Debus, diese Annalen 82, 264).

	Berechnet	Gefunden
C	61,53	60,72
H	6,67	6,77.

Phenylsulfurethanäthyläther, $\text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{S-C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$. — Die Zusam-

mensetzung des Aethers im flüssigen (I.) und im festen (II., IV.) Zustand und aus seinen verschiedenen Bildungsweisen (siehe unten) ist immer dieselbe.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	63,16	63,35	63,56	—	—
H	7,17	7,46	6,91	—	—
N	6,70	—	—	7,00	—
S	15,81	—	—	—	15,36.

Bei der nach Carius ausgeführten Schwefelbestimmung wurde beiläufig beobachtet, dafs entgegen den Erwartungen die concentrirte Salpetersäure bei 200° noch fast keine Schwefelsäure gebildet hatte. Dagegen war bei 230 bis 240° die Oxydation vollkommen.

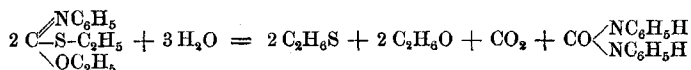
Der Phenylsulfurethanäthyläther ist in Wasser unlöslich, ebensowenig löst er sich in warmem Barytwasser, ein Zeichen dafs ihm die Säureeigenschaften des Sulfurethans fehlen. In Alkohol, Aether, Benzol ist er ungemein löslich, aus Alkohol erhält man ihn bei genügend niedriger Temperatur in schönen glasglänzenden Krystallen. Diese bilden sich am schönsten aus dem überschmolzenen Zustande bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aus und bilden grofse eisähnliche Formen, deren Flächen und Kanten indefs, wohl wegen der Nähe der Schmelztemperatur, stark abgerundet sind und daher eine Bestimmung der Krystallform nicht zulassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 29,5 bis 30,5°. Auch dieser Aether siedet nicht ganz unzersetzt, sein Siedepunkt kann daher nicht sehr genau angegeben werden, er wurde bei 278 bis 280° (corrigirt) beobachtet.

Zur Gewinnung gröfserer Mengen dieser Aether kann man sich einer weniger umständlichen Darstellung, als es die durch das Silbersalz ist, bedienen. Man erhält die Aether leicht, indem man alkalische Phenylsulfurethanlösungen mit überschüssigen Alkyljodüren am Rückfluskkühler kocht, bis die Alkalinität der Lösung verschwunden ist. Folgende Mengenverhältnisse erwiesen sich, beispielsweise für den Aethyläther, als zweckmäfsig: 25 g Phenylsulfurethan, 10 g Stangenkali in 60 g Wasser gelöst und 30 g Jodäthyl. Das Kochen nimmt bei den angeführten Mengen etwa 4 Stunden in Anspruch und darf nicht unnütz lange fortgesetzt werden, da sich sonst ein Theil des Aethers wieder zersetzt und die Ausbeute sich in Folge dessen vermindert. Die letztere ist fast quantitativ, 10 g Phenylsulfurethan gaben z. B. 10,6 g Aethyläther statt der sich berechnenden 11,6 g. Bei dem Procefs scheiden sich die gebildeten Aether als schwere Oele am Boden des Kochkölbchens aus und können durch Abheben getrennt werden. Durch gelindes Erwärmen befreit man sie von noch vorhandenem Alkyljodür oder anhaftendem Mercaptan. Der so dargestellte Aethyläther krystallisirt besonders leicht und wurde auch zuerst aus diesem Vorkommen krystallisirt erhalten; die Identität mit dem aus dem Silbersalz dargestellten Aether wurde dadurch nachgewiesen, dafs dieser, der bis dahin ölig geblieben war, durch einen Krystall des ersteren sofort fest wurde.

Wird bei der Darstellung des Aethers zu viel Alkali angewendet und zu lange gekocht, so bildet sich Mercaptan und gleichzeitig scheiden sich Krystalle aus, welche bei 238° schmelzen und hierdurch wie durch die Analyse als Diphenylharnstoff erkannt wurden.

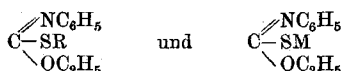
	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O$	Gefunden
C	73,58	73,72
H	5,66	5,93.

Der Spaltungsproceß verläuft nach der Gleichung :



und ist nach der für die Sulfurethanäther angenommenen Formel leicht verständlich. In geringer Menge findet diese Zersetzung auch bei gut geleiteten Operationen immer statt.

Versucht man die vorbesprochenen Metallverbindungen und Aether des Phenylsulfurethans von der bisher gebräuchlichen Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ desselben abzuleiten, so ist der am Stickstoff befindliche Wasserstoff der einzige, dessen Vertretung durch Metall oder Radical möglich ist. Indem die entsprechenden Metallverbindungen dann die Formeln $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{M} \end{array}$ annähmen, würden diesem Wasserstoff schon Eigenschaften zugeschrieben, die wir an Amidwasserstoffen wenig gewohnt sind. Was die Aether von der hieraus folgenden Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ anbetrifft, so sollten sie zu ihrem Entstehen nicht erst die Bildung der Alkaliverbindung erfordern, sondern eben so gut durch directe Wirkung der Alkyljodüre auf Phenylsulfurethan entstehen. Diefs ist nach meinen hierauf bezüglichen Versuchen nicht der Fall und sonach erscheint auch die erste Verbindungsform $\text{R}'\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ für die Sulfurethane unwahrscheinlich. Viel besser entsprechen die angeführten Verbindungen den aus der zweiten Form $\text{R}'\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NR} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$ der Sulfurethane sich ableitenden Formeln :



Für die Aether läßt sich nun die zweite Formel aus ihren Spaltungsproducten genauer beweisen.

Dieser Beweis beruht darauf, dafs bei einer Reihe von Spaltungen des Phenylsulfurethan-äthyl- und methyläthers Thiokohlensäureäther und Mercaptan entstehen, d. h. dafs das zugeführte Alkyl an Schwefel gebunden austritt, während die gleiche Reaction das Phenylsulfurethan selbst unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt.

Diese die Ermittlung des chemischen Orts der eingetretenen Alkylreste bezweckenden Spaltungen müssen aber noch ein zweites für die Art des Eintritts beweisendes Product ergeben. Wäre der Alkylrest an den Stickstoff der Gruppe NC_6H_5 getreten, so müßten alkylirte Aniline, im entgegengesetzten Fall reines Anilin entstehen.

Die Phenylsulfurethanäther sind verhältnißmäfsig recht beständige Substanzen, wenn man sie, wie das für den krySTALLisirten Aethyläther besonders leicht angeht, in ganz reinem Zustande verwendet. In unreinem Zustande zerfallen sie wesentlich leichter.

Phenylsulfurethanäthyläther und verdünnte Schwefelsäure. — 7 g Phenylsulfurethanäther wurden mit dem 5- bis 6 fachen Gewicht 20procentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohr 4 bis 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Hat die Reaction nicht zu lange angedauert, so ist in dem Rohr fast kein Druck vorhanden und der Geruch nach schwefelhaltigen Verbindungen, speciell Mercaptan, deutlich wahrnehmbar. Mit schwacher Bleilösung getränktes Papier färbt sich in dem Dampfraum sofort eigelb. Auch wenn die Reaction zu weit gegangen und das Rohr beim Oeffnen einigen Druck von Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoff zeigt, läßt sich die Mercaptanreaction, nachdem man den Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom verdrängt hat, noch leicht ausführen. Der flüssige Rohrinhalt besteht aus zwei Schichten: einer oberen kleineren, etwa dem halben Volumen des angewandten Aethers entsprechenden, welche ölig und der Träger des

penetranten Geruchs ist, und der wässrigen schwefelsauren, welche bei richtigen Mengenverhältnissen oft durch Erschütterungen zu einem Brei blättriger Krystalle fast erstarrt. Die obere Schicht wird mittelst eines gebogenen hohlen Glasfadens in ein kleines Fractionirgefäß gehiebert und nach Vereinigung mehrerer derartiger Portionen fractionirt destillirt. Bei der Temperatur des Wasserbades gehen nur geringe Mengen Mercaptan über, welche indeß hinreichen, diese Verbindung durch ihre charakteristischen Blei- und Quecksilbersalze vollständig zu identificiren. Beim Fractioniren theilt sich die übrige Flüssigkeit in zwei Theile, einen etwa $\frac{3}{5}$ betragenden, welcher zwischen 150 und 170°, und den Rest, welcher über 250° siedet; der letztere ist unzersetzter Phenylsulfurethanäther. Aus den höchstsiedenden Antheilen scheiden sich noch einige Krystalle, vermuthlich von Diphenylharnstoff ab. Bei wiederholter Rectification der niedriger siedenden Fraction stellt sich deren Siedepunkt der Hauptmenge nach bei 156 bis 159° ein (Thermometer ganz im Dampf), indem ein stark lichtbrechendes Oel übergeht. Diefes ist der Siedepunkt des Thiokohlensäureäthers, als welchen auch die Dampfdichte und die Analysen die Verbindung erweisen. Die Dampfdichten wurden im Anilindampf, die eine nach Hofmann, die andere nach V. Meyer genommen und ergaben (Luft = 1) :

	Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte	4,64	4,59	4,69.
Die Analyse ergab :			
	Berechnet für $C_6H_{10}SO_2$	Gefunden	
C	44,77	44,42	—
H	7,46	7,97	—
S	23,88	—	23,92.

Zur weiteren Charakterisirung des Thiokohlensäureäthers wurde diese Verbindung mit alkoholischem Kali am absteigenden Kühler erwärmt. Sofort begann die Abscheidung von

kohlensaurem Kali und es ging reichlich Mercaptan über, welches nur qualitativ durch seine Blei- und Quecksilberverbindung festgestellt wurde, da eine Analyse unnütz erschien.

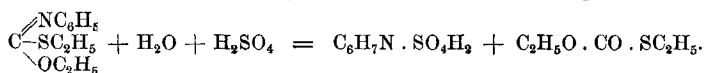
Es erübrigte noch die Natur der als schwefelsaures Salz aus der Zersetzung hervorgegangenen Base festzustellen. Das ausgeschiedene Salz wurde zu dem Zweck wieder in Lösung gebracht und mit dem Reste der schwefelsauren Lösung vereinigt zuerst durch ein genähtes Filter filtrirt und dann mit Alkali gefällt. Bei der fractionirten Destillation ging die ölige Base fast vollständig bei 185°, dem Siedepunkt des Anilins, über, die letzten Tropfen destillirten bei 187°. Die Gesamtmenge der Base wurde dann in die Acetverbindung verwandelt und fractionirt krystallisirt, wobei sämtliche Anschüsse den Schmelzpunkt 112 bis 113° *) des Acetanilids zeigten. Eine Analyse bestätigte die Reinheit des Acetanilids :

	Berechnet	Gefunden
C	71,11	70,77
H	6,67	6,97.

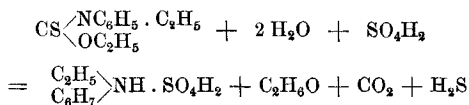
Es versteht sich fast von selbst, daß mit dem oben erhaltenen Anilin auch die übrigen charakteristischen Anilinreactionen : die Chlorkalkfärbung, die Isonitrilreaction, die Bildung krystallisirter salz- und schwefelsaurer Salze, welche das Anilin scharf vom Aethylanilin unterscheiden, angestellt wurden.

*) In meiner vorläufigen Notiz (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 687) habe ich angegeben, daß der Schmelzpunkt dieses Acetanilids bei 114 bis 115°, also 2° höher als angegeben läge, und daß dies wahrscheinlich der richtige Schmelzpunkt des Acetanilids sei. Ich hatte ihn nämlich übereinstimmend an demselben Thermometer für ein Acetanilid gefunden, bei dessen Reindarstellung die größte Sorgfalt angewendet worden war. Später hat sich indeß herausgestellt, daß das benutzte Thermometer, obwohl es nicht lange vorher controlirt worden war, 2° zu hoch zeigte und daß also die ältere Schmelzpunktangabe richtig ist.

Der Verlauf der Zersetzung des Phenylsulfurethanäthers durch Schwefelsäure entspricht daher der Gleichung :



Wollte man den Phenylsulfurethanäther von der bisher gebräuchlichen Formel der Sulfurethane ableiten, so hätte die Zersetzung nach der Gleichung :



Aethylanilin und Schwefelwasserstoff liefern müssen.

Dieselben Versuche wie am Aethyläther wurden auch am Phenylsulfurethanmethylether ausgeführt und zeigten denselben Verlauf. Ich begnügte mich hier mit qualitativen Nachweisen namentlich auch der Einheitlichkeit des Anilins. Auf ein näheres Eingehen kann ich hier verzichten.

Ganz anders verliefen die Versuche als statt der Aether Phenylsulfurethan denselben Reactionsbedingungen ausgesetzt wurde. Auch hier wird die reine Substanz nur langsam angegriffen. Beim Oeffnen zeigen die Röhren einen sehr starken Druck, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen in Strömen. Nachdem der Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom verdrängt ist, geben beim Erhitzen der Flüssigkeit auch die zuerst übergehenden Tropfen keine Mercaptanreaction. Trotzdem macht sich auch hier ein abscheulicher Geruch nach Schwefelverbindungen bemerkbar, der von vereinzelt herrührt, die im Gegensatz zum Sulfokohlensäureäther am Boden des Rohrs lagen. Ihre Menge ist indess so gering (etwa 5 pC. vom Urethan), daß selbst bei Anwendung von 10 und mehr g Urethan keine zur Untersuchung genügende Quantität erhalten werden konnte. Sein hohes specifisches Gewicht verdankt dieses Oel relativ beträchtlichen Mengen Schwefel, welche es gelöst enthält, und die allmähig auskry-

stallisiren, wonach sie durch Absaugen auf Porcellan gereinigt werden konnten. Offenbar gehören die letztgenannten Substanzen secundären Reactionen an; Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Anilin bilden bei weitem die Hauptproducte, auch hier erstarrt die schwefelsaure Lösung öfter zu Krystallen des Anilinsalzes. Für den Anilinnachweis erschienen hier die qualitativen Prüfungen genügend. Die Zersetzung des Phenylsulfurethans verläuft nach der Gleichung :

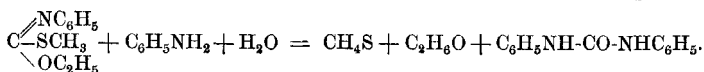
$C_6H_5NH.CS.OC_2H_5 + 2H_2O + SO_4H_2 = CO_2 + H_2S + C_2H_5O + C_6H_7N.SO_4H_2$,
welche mit beiden Formeln der Sulfurethane verträglich ist.

Phenylsulfurethanäther und Anilin. — Obwohl beide Aether auch bei dieser Spaltung dasselbe Resultat lieferten, erwies sich doch der Methyläther seiner leichteren Zersetzbarkeit wegen in dieser etwas träge verlaufenden Reaction anwendbarer. Zu ihrer Ausführung wurde 1 Gewichtstheil des Aethers mit 2 Gewichtstheilen Anilin und 2 Theilen Spiritus im Rohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen liefs der Geruch und die intensive Gelbfärbung von in die Dämpfe gehängtem Bleipapier sofort Mercaptan erkennen. Dasselbe wurde reichlicher beim Destilliren der verdünnten Flüssigkeit in den erst übergehenden Tropfen erhalten. Uebrigens liefs sich der Nachweis des Mercaptans auch sehr gut direct mit dem Rohrinhalt führen, indem einige Tropfen mit Alkohol verdünnt, mit Bleizuckerlösung den eigelben Niederschlag und beim Kochen mit Quecksilberoxyd die weissen Quecksilbermercaptidblättchen lieferten.

Um zu erforschen, ob neben Mercaptan und Anilin noch andere Zersetzungsproducte entstanden seien, wurde nach Entfernung des Mercaptans und Alkohols das bei der Reaction angewendete und das entstandene Anilin durch verdünnte Salzsäure fortgenommen. Es blieben dabei in geringer Menge Krystalle zurück, welche umkrystallisirt bei 238° schmolzen und sich als Diphenylharnstoff erwiesen :

	Berechnet	Gefunden
C	73,58	73,21
H	5,66	6,04.

Während demnach die Hauptmenge wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure zerfällt, unterliegt eine kleine Menge der directen Einwirkung des Anilins nach der Gleichung :

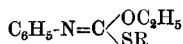


Phenylsulfurethan bildet unter denselben Bedingungen Schwefelwasserstoff ohne Mercaptan zu erzeugen.

Phenylsulfurethanäther und Ammoniak bei 160°. — Der Verlauf der Reaction und die Prüfungen sind ganz ähnliche, so dafs letztere hier nicht wiederholt angeführt zu werden brauchen. Die Aether liefern Mercaptane, Phenylsulfurethan Schwefelwasserstoff. Die Prüfung läfst sich mit dem Rohrinhalt direct ausführen.

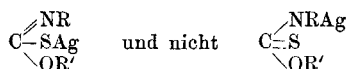
Phenylsulfurethanäther und concentrirte Salzsäure. — Der Vorgang ist hier von dem bei Einwirkung der Schwefelsäure stattfindenden verschieden. In sehr starker Salzsäure lösen sich die Aether in der Kälte klar auf *). Kocht man diese Lösung einen Augenblick auf, so entweicht (aus dem Aethyläther) sofort Chloräthyl unter Rückbildung von Phenylsulfurethan. Die Zersetzung scheint glatt zu verlaufen, wenn nicht zu lange erhitzt wird, wo der Geruch nach Phenylsenföl auftritt. Das zurückgebildete Phenylsulfurethan zeigte den Schmelzpunkt 71°.

Aus allen vorstehenden Versuchen geht die Formel :

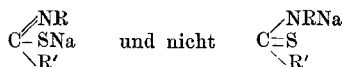


für die Phenylsulfurethanäther unzweifelhaft hervor. Ich bin der Ansicht, dafs auch den Silbersalzen der Sulfurethane die Formel :

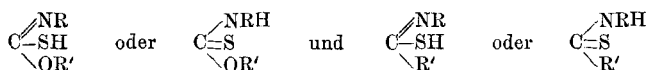
*) Durch Wasser wird der Aether aus dieser Lösung gröfstentheils wieder gefällt.



und ebenso Wallach's Natriumthiamiden die Formel :



zugeschrieben werden mufs, weil man sonst bei einem so einfachen Austausch wie dem des Metalls gegen Alkyl bei Einwirkung der Alkyljodüre eine Umlagerung anzunehmen gezwungen wäre. Dagegen bleibt die Constitution der Sulfurethane und Thiamide selbst nach der einen oder anderen Formeln :



auch für mich eine offene Frage, da es sehr wohl denkbar ist, dafs von diesen einfachen Formen nur je eine beständig ist, und letztere sich in Folge einer Verschiebung des leichter beweglichen Wasserstoffs vom Schwefel zum Stickstoff auch da bildet, wo die isomere Form entstehen sollte. Bei der Salzbildung würde dann diese Verschiebung in Folge des gröfseren Verbindungsbestrebens des Metallatoms zum Schwefel wieder rückgängig gemacht.

Einen von mir angestellten Versuch, der Frage nach der Constitution des Silbersalzes näher zu treten, welcher für die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \text{Ag} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ spricht, möchte ich hier noch anführen. Bekanntlich verlieren die Mercaptane durch gelinde Oxydationsmittel wie Jod und andere sehr leicht ihren typischen Wasserstoff und gehen in Disulfüre über. Etwas Aehnliches sollten Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{RN}=\text{C} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{array}$ zeigen, indem aus ihnen Sulfüre $\text{RN}=\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \text{---} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OR}' \quad \text{OR}' \end{array} \text{C}=\text{NR}$ entstünden, während für Verbindungen der Formel $\text{RHN} \cdot \text{CS} \cdot \text{OR}'$

ein gleicher Uebergang in die Hydrazoverbindungen $R'O.CS.NR.RN.CS.OR'$ weniger wahrscheinlich ist.

Behandelt man in Alkohol suspendirtes Phenylsulfurethansilber mit warmer alkoholischer Jodlösung, so findet so lange unter Jodsilberausscheidung Entfärbung statt, bis auf je 1 At. Silber 1 At. Jod zugefügt worden ist. Zuletzt nimmt man einen etwaigen geringen Jodüberschufs durch neues Durchschütteln mit einer kleinen Menge Silbersalz fort. Eine Schwefelabscheidung findet, wie eigens constatirt wurde, bei dieser Reaction nicht statt. Die vom Jodsilber filtrirte Lösung schied beim Verdunsten hübsche prismatische Kryställchen aus, die bei 102° schmolzen. Sie hatten die erwartete Zusammensetzung des Phenylsulfurethansulfürs :

$$\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \quad \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden
C	60,00	59,51
H	5,56	5,70
S	17,77	18,13.

Das Sulfurethan verhält sich indessen nicht dem Silbersalz analog. Warme alkoholische Jodlösung bewirkt langsam eine Abscheidung von Schwefel; der Hauptsache nach bleibt das Sulfurethan bei nicht zu langer Digestion unverändert; das aus der Silberverbindung entstehende Phenylsulfurethansulfür wurde hierbei nicht aufgefunden.

Die drei Tolylsulfurethane, ihre Derivate und Zersetzungen
(gemeinsam mit S. Natanson *) bearbeitet).

Zur weiteren Bestätigung der in der Phenylreihe gemachten Erfahrungen schien es von Interesse, dieselben Reactionen an den homologen Toluidinderivaten durchzuführen.

*) Siehe auch dessen Inauguraldissertation, Freiburg 1881.

Die bis dahin unbekannten Tolylsulfurethane mußten zu diesem Zwecke dargestellt werden. In ihrer Darstellung zeigten sich keine Schwierigkeiten, dagegen mußte die Untersuchung mit viel beschränkterem Material als in der Phenylreihe ausgeführt werden.

Die zur Gewinnung der drei Tolylsulfurethane erforderlichen Senföle wurden in der Weise dargestellt, daß die betreffenden Ditolylsulfoharnstoffe 5 bis 6 Stunden mit etwa der fünffachen Menge 30procentiger Schwefelsäure auf 160° erwärmt wurden. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70 pC. der theoretischen.

Paratolylsulfurethan, $\text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_7\text{H}_7 \\ \text{SH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, entsteht leicht beim

Erhitzen von 3 Th. p-Tolylsenföl mit 4 Th. absoluten Alkohols bei 130° und bildet schöne farblose wasserklare Krystalle, welche bei 87° schmelzen.

Herr Dr. Arzruni hatte die Güte dieselben zu messen und theilt darüber folgendes mit :

„Große, bis 1 cm Länge und $\frac{1}{2}$ cm Dicke erreichende farblose Krystalle von unvollkommener Durchsichtigkeit. An der Luft werden sie an der Oberfläche milchig trübe. Ihre Flächen sind nicht vollkommen eben, vielmehr häufig gerundet (offenbar weil sie nicht sorgfältig genug von der Mutterlauge befreit worden sind) und geben daher meist verschwommene breite Reflexe. Die Krystalle sind sehr weich und sogar etwas biegsam.

Krystallsystem : asymmetrisch.

Axenverhältniß : $a : b : c = 1,6696 : 1 : 0,6436$.

Die übrigen Elemente sind :

Normalenwinkel :

$$\alpha = 86^{\circ}51'$$

$$\beta = 70^{\circ}21'$$

$$\gamma = 91^{\circ}16'$$

Aus den sechs angeführten Gröſſen berechnen sich :

$$A = 87^{\circ}6,5'$$

$$B = 70\ 23$$

$$C = 90\ 13.$$

Beobachtet wurden die Flächen : (110)($\bar{1}\bar{1}0$)(100)(001)(010). Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach einer Fläche, welche zu (111) genommen worden ist und sich durch einen starken Glanz auszeichnet. Die Winkelmessung ergab folgende Werthe :

	Gemessen	Berechnet
* $\bar{1}\bar{1}0 \cdot 100$	57°25'	—
* $110 \cdot 100$	75 44	—
$110 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	64 48	64°51'
* $001 \cdot 100$	70 23	—
$001 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	82 8	82 7
* $001 \cdot 110$	77 7	—
* $001 \cdot 111$	35 41	—
$111 \cdot 110$	41 33	41 26
$111 \cdot 100$	56 49	56 49
$111 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	80 30	80 46,5
$110 \cdot 010$	32 35,5	32 29,5
$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 010$	32 15,5	32 21,5.

Aus den mit * bezeichneten Werthen sind die Elemente berechnet worden. Die optische Untersuchung beschränkte sich darauf zu constatiren, daß die Auslöschungsrichtungen (Projectionen der Elasticitätsaxen) auf allen Flächen (sowohl den natürlichen an den Krystallen vorkommenden, wie der Fläche (111), welche bloß als Spaltfläche, nicht als Krystallfläche auftritt) gegen die Begrenzungskanten schief stehen und daß durch keine der Flächen ein Axenbild zu sehen ist.“

Die Analyse der Krystalle ergab :

	Berechnet	Gefunden
N	7,17	7,34.

Orthotolylsulfurethan ebenso aus o-Tolylsenföhl dargestellt bildet ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel.

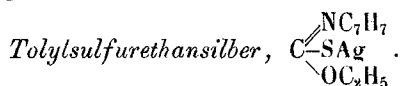
	Berechnet	Gefunden
C	61,53	61,23
H	6,66	6,98
N	7,17	7,34.

Metatolylsulfurethan bildet der p-Verbindung sehr ähnliche schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 67 bis 68°.

	Berechnet	Gefunden
C	61,53	61,19
H	6,66	6,96.

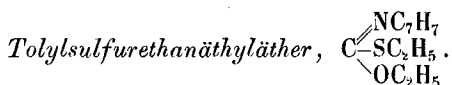
Alle drei Tolylsulfurethane sind in kaltem verdünnten Alkali löslich, wenn man sie fein zerrieben damit schüttelt, am leichtesten löst sich die Metaverbindung, auch in warmem Barytwasser lösen sie sich und werden daraus beim Ansäuern in weissen krystallinischen Flocken gefällt.

Die alkoholischen Lösungen aller Tolylsulfurethane geben auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung weisse Silberfällungen. Auch hier fällt für jedes zugesetzte Silberatom ein Molecul des Sulfurethans. Bei der Darstellung und dem Verhalten ist das S. 146 und 148 für die Phenylverbindung Angeführte maßgebend.

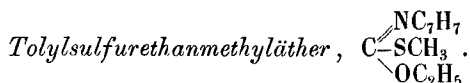


		Berechnet	Gefunden
Paraverbindung :	Ag	35,76	36,12
Orthoverbindung :	Ag	—	35,96
Metaverbindung :	Ag	—	36,01.

Die Aether der Tolylsulfurethane lassen sich auch hier sehr leicht rein erhalten, wenn man die obigen Silbersalze mit einer ätherischen Lösung der Alkyljodüre längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100° digerirt, den Rohrinhalt filtrirt und den zur Lösung angewandten Aether sowie das überschüssige Jodür auf dem Wasserbade verjagt. Die Methyl- und Aethyläther sind Oele, welche über 250° nicht ganz ohne Zersetzung destilliren.



		Berechnet	Gefunden
Paraverbindung :	C	64,58	64,37
	H	7,62	8,00
Orthoverbindung :	C	—	64,41
	H	—	7,82
Metaverbindung :	C	—	64,38
	H	—	7,89.



		Berechnet	Gefunden
Paraverbindung :	C	63,15	62,87
	H	7,18	7,39
Orthoverbindung :	C	—	62,94
	H	—	7,03.

Die Aether können auch wie in der Phenylreihe durch Kochen des Tolylsulfurethans mit verdünnter Natronlauge und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler dargestellt werden. Dieser Weg empfiehlt sich, wo es sich um gröfsere Mengen derselben handelt. Sie werden dabei indessen nicht leicht ebenso rein wie aus den Silbersalzen gewonnen, namentlich zerfallen sie bei zu lange fortgesetztem Kochen theilweise wieder unter Entweichen von Mercaptan und Bildung von Krystallen, welche wohl Ditolylharnstoff sind, da sie schwefelfrei gefunden wurden und die Paraverbindung den für p-Ditolylharnstoff angegebenen Schmelzpunkt 253° zeigte. Dieselbe Zersetzung erleiden die Sulfurethanäther auch theilweise bei der Destillation.

Die Zersetzungsproducte der Tolylsulfurethanäther haben wir an der Paraverbindung eingehend, an den beiden Isomeren qualitativ studirt. Für die Zersetzung des Aethyläthers mit Schwefelsäure bedienten wir uns der auf S. 152 und 153 angegebenen Verhältnisse. Der Verlauf der Reaction war

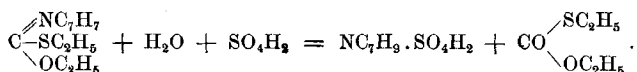
genau der nämliche, wie dort angegeben. Auf der zum Krystallbrei von schwefelsaurem Paratoluidin erstarrten Flüssigkeit schwamm eine gelbliche Oelschicht. Schwefelwasserstoff war nur in sehr unbedeutendem Mafse im Rohr enthalten. Die Oelschicht wurde abgehoben und fractionirt. Der Hauptmenge nach ging sie bei 156° , dem Siedepunkt des Thiokohlensäureäthers, über, der Rest bis 159° . Die Analyse und Dampfdichte der bei 156° siedenden Verbindung bestätigten sie als Thiokohlensäureäther.

	Berechnet für $C_6H_{10}SO_2$	Gefunden
C	44,77	44,67
H	7,46	7,66
Dampfdichte	4,63	4,48.

Die Krystalle und die im Rohr befindliche wässrige Lösung wurden mit Wasser aufgenommen und mit Alkali zersetzt. Die abgeschiedene Base erwies sich ihren Eigenschaften nach als Paratoluidin; sie wurde in die Acetverbindung verwandelt, welche, wie für Acetparatoluidin angegeben ist, bei 147° schmolz und bei der Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	72,48	72,44
H	7,38	7,51.

Die Zersetzung verläuft also auch hier nach der Gleichung:



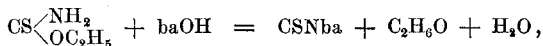
Bei längerem Erhitzen des p-Tolylsulfurethanäthyläthers mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin auf 150° wurde Mercaptan erhalten, das durch seine Blei- und Quecksilberverbindungen nachgewiesen wurde.

Dieselben Zersetzungsproducte wurden bei gleichen Operationen in der Ortho- und Metareihe, wenn auch nur qualitativ, so doch mit aller Schärfe nachgewiesen.

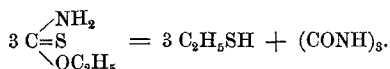
In den vorstehenden Versuchen sind aus dem Auftreten von Mercaptan in einer gröfseren Anzahl von Reactionen weitgehende Schlüsse über die Constitution der Phenyl- und Tolylsulfurethane gezogen worden. Es darf daher hier nicht unerwähnt bleiben, dafs das einfachste Sulfurethan, Zeise's

Xanthogenamid $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, nach den Angaben von Debus *)

durch Kali oder Baryt zwar auch nach der Richtung, die seine Formel vermuthen läfst, nämlich in Alkohol und Rhodanat zer-
setzt wird :



dagegen aber bei trockenem Erhitzen auf 175° nach demselben Autor **) nach einer ganz anderen Richtung in Mercaptan und Cyanursäure zerfällt :



Es ist nicht unmöglich, dafs man diese Reaction durch eine Umlagerung vielleicht in das von Salomon ***) entdeckte „Carbonylsulfathylamin“ erklären mufs, wofür auch der Umstand spricht, dafs die einmal begonnene Reaction von selbst †) fortschreitet. Obwohl es nun sehr wohl verständlich und selbst wahrscheinlich ist, dafs eine Umlagerung, die bei dem einfachsten Gliede eintritt, bei den phenylirten u. s. w. Abkömmlingen nicht statthaben wird, mahnt doch diese Beobachtung, bei den hier in Rede stehenden Schlussfolgerungen grofse Vorsicht und Zurückhaltung zu beobachten.

Darum würde es voreilig sein aus den für die Sulfurethane gefundenen Constitutionsverhältnissen sofort Rückschlüsse auf die Constitution anderer, in ähnlicher Weise aus

*) Diese Annalen **75**, 149.

) Daselbst **72, 1.

***) Journal für praktische Chemie [2] **7**, 256.

†) Diese Annalen **72**, 18.

den Senfölen durch Addition zu Stande kommender Körperklassen, wie z. B. der Sulfoharnstoffe zu machen und diese im Gegensatz zu ihren Sauerstoffverbindungen nach dem

Schema $\begin{array}{c} \text{NR} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NR}'\text{H} \end{array}$ aufzufassen. Die vorstehenden Versuche

dürfen nur zu dem Beweise herangezogen werden, daß für die Sulfurethanbildung die Addition an das Senföl als durch den Schwefel veranlaßt angenommen werden kann, lassen aber für andere Verbindungen der Annahme der Addition mittelst der Imidgruppe völlig freie Hand.

Die Frage nach der Constitution der Sulfoharnstoffe verdient indessen jedenfalls eine weitere Untersuchung, da das vorliegende Material keine Entscheidung zuläßt. Die viel-

fachen auf den ersten Blick der Formel $\begin{array}{c} \text{NR} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NR}'\text{H} \end{array}$ günstig er-

scheinenden Metallsalze, welche von Reynolds*), Claus**) u. A. ***) dargestellt worden sind, lassen sich eben so gut auch als Doppelsalze auffassen, wie sie auch bei anderen Schwefelverbindungen, dem Xanthogenamid, dem Carboxylsulfathylamin und selbst solchen vorkommen, welche wie die Sulfüre sicher keine SH-Gruppe enthalten. Gegen das Vorhandensein der letzteren Gruppe spricht die mangelnde Löslichkeit der Sulfoharnstoffe in Alkalien. Dagegen haben Bernthsen und Klinger †), an ältere Arbeiten von Claus ††) anknüpfend, durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Thioharnstoff das salzsaure Salz und aus diesem durch Ammoniak

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 44.

) Diese Annalen **179, 132.

***) Siehe neues Handwörterbuch der Chemie **3**, 616 und 617.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 492 und **12**, 574.

††) Daselbst **2**, 236 und **8**, 40.

den freien Thiobenzylharnstoff erhalten, welcher schon auf dem Wasserbade in Benzylmercaptan und Dicyanamid zerfällt und sehr für eine Veränderung der Formel der Sulfoharnstoffe spricht. Ich beabsichtige nicht, durch eigene Versuche in das von den Herren Bernthsen und Klinger in Angriff genommene Gebiet einzudringen.

Berlin, Ende 1880.

Ueber die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brenneröhre;

von *R. Blochmann.*

(Eingelaufen den 9. Januar 1881.)

Im Jahre 1875 veröffentlichte F. Wibel*) die Beobachtung, daß durch *Stickstoff*, *Kohlensäure* und *Wasserdampf* (nach Knapp) entleuchtete Flammen wieder leuchtend werden, wenn die Brenneröhre, aus welcher die Ausströmung der Gase erfolgt, zum Glühen gebracht wird. Er theilte ferner mit, daß auch an der gewöhnlichen Bunsen'schen Flamme, also bei Entleuchtung durch *Luft* sich dieselbe Erscheinung sofort hervorrufen läßt, wenn man eine Platinröhre in die Brennermündung steckt und erhitzt.

Um sich von der Zuverlässigkeit der weittragenden Schlüsse, welche Wibel aus diesen Beobachtungen zog, zu überzeugen, wurde von K. Heumann**) in der ersten

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 226 ff.

**) Diese Annalen 181, 129 ff.