

auch vermittelt der Hydratation vor sich geht, da Blanchet und Sell<sup>1)</sup> und auch Deville<sup>2)</sup> von einer Entstehung von Krystallen des Dichlorhydrats nur nach dem Stehen an der Luft sprechen, wenn nach der Meinung Deville's der Ueberschuss der Salzsäure verdunstet ist, nach meiner Meinung aber, die Salzsäure Feuchtigkeit angezogen hat. Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Verwandlung der Terpene aus Elemi und Citronenöl in Dychlorhydrat nicht auf Vereinigung mit Salzsäure beruht, sondern durch Hydratation und Dehydratation entsteht, wobei auch die Aufhebung der optischen Activität stattfindet.

Jetzt beschäftige ich mich mit der Untersuchung des in alkoholischer Schwefelsäure ungelösten Theils und mit der Ausscheidung welche in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser entsteht.

Die Bildung der letzteren ist verständlich, wenn man zulässt, dass die Lösung, welche Terpenschwefelsäure enthält, bei der Zerlegung mit Wasser Terpen und Terpenhydrat giebt, gleich wie Amylenschwefelsäure Kohlenwasserstoff und Alkohol liefert.

Der Theil des ersten Terpens, welcher sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure gelöst hatte, muss auch ein Produkt der Umwandlung enthalten, da derselbe  $\alpha_D = -37^\circ$  gab, während vor der Verarbeitung das Terpen  $\alpha_D = -33^\circ$  zeigte. Eine solche Vergrößerung der Drehung weist auf die Möglichkeit der Hydratation und Dehydratation im Innern der Lösung hin.

Die weitere Untersuchung des rechtsdrehenden Terpens in dieser Richtung, wie ich sie bei dem linksdrehenden Terpen ausgeführt habe, sowie die weitere Erforschung der gegenseitigen Beziehungen der Terpene aus Terpentinölen zu den Terpenen aus Citronenöl und Elemi behalte ich vor.

Kasan, den 18. December 1879.

### 599. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid.

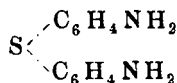
(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXIV; eingegangen am 31. Dec.)

Untersuchungen, über welche ich der Gesellschaft in der Kürze zu berichten hoffe, haben mich zu einigen Beobachtungen geführt, deren Ergebniss mir gestattet sei, noch am Schlusse des Jahres mitzutheilen.

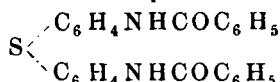
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 6, S. 282.

<sup>2)</sup> l. c. S. 90.

Man weiss aus den schönen Arbeiten der HHrn. Merz und Weith<sup>1)</sup>, dass sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thioanilin bildet, mit welchem, nach Untersuchungen von Hrn. Krafft<sup>2)</sup>, der durch Nitrirung und Amidirung des Phenylsulfids gebildete Körper identisch ist. Angesichts der Ueberführung des Anilins durch Schwefel in eine Verbindung



welche aus 2. Mol. Anilin entsteht, war die Umwandlung des Phenylbenzamid durch Schwefel in eine entsprechende benzoylirte Verbindung



in welcher zwei Phenylbenzamidmolecule vereinigt sind, nicht unwahrscheinlich. Die Bildung einer solchen Verbindung würde von verhältnissmässig geringem Interesse gewesen sein, allein auf einem andern Gebiete gesammelte Erfahrungen deuteten die Möglichkeit an, dass sich die Reaction auch in einem Mol. Phenylbenzamid vollziehen könne. Der Versuch hat gezeigt, dass dem in der That so ist.

Erhält man ein Gemenge von Phenylbenzamid und Schwefel — z. B. 2 Th. des ersteren und 1 Th. des letzteren — einige Stunden lang im Sieden, so erstarrt die schwarz gewordene Masse zu einem Kuchen von schwach krystallinischem Gefüge. Wiederholtes Auskochen dieses Kuchens mit heisser Salzsäure liefert eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser zu einer weissen aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Ein kleiner Theil derselben Substanz bleibt in der verdünnten Salzsäure gelöst und kann daraus durch Sättigen der Flüssigkeit mit Natriumcarbonat gewonnen werden.

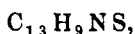
Die Krystalle sind eine nahezu reine Substanz; in der Regel zeigen sie jedoch noch einen Stich ins Gelbe. Man entfernt denselben leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Wendet man eine nicht ganz ausreichende Menge des Lösungsmittels an, so bleibt eine minimale Menge gelben Harzes zurück und die abgegossene Flüssigkeit liefert alsdann beim langsamen Erkalten schöne farblose Nadeln, welche constant den Schmelzpunkt  $115^{\circ}$  zeigen und bei einer dem Siedepunkte des Quecksilbers nahen Temperatur fast unverändert destilliren. Die Destillation bietet in der That eine sehr einfache Methode der Reinigung dar. Der neue Körper löst sich auch in Aether und Schwefelkohlenstoff. Wie bereits bemerkt, löst er sich in concentrirter Salzsäure. Diese Lösung liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein in langen haar-

<sup>1)</sup> Merz und Weith, diese Berichte III, 978.

<sup>2)</sup> Krafft, diese Berichte VII, 384.

förmigen Krystallen anschliessendes Platinsalz; mit Goldchlorid entsteht ein in feinen Nadelchen krystallisirendes Goldsalz. Auch in anderen concentrirten Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, ist er löslich und zeigt mithin die Charaktere einer Base. Allein die basischen Eigenschaften sind schwach ausgesprochen; Wasser zerlegt die Salze, auch verlieren sie die Säure, wenn sie flüchtig, oft schon beim Abdampfen. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Körpers ist der angenehme Geruch nach Theerosen und Geranien, welcher namentlich bei gelindem Erwärmen deutlich wahrnehmbar wird. Es ist dies von einem Körper, welcher 15 pCt. Schwefel enthält, Alles was man verlangen kann.

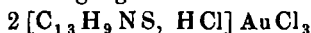
Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Krystalle führte zu der Formel



für die ich die berechneten und gefundenen Zahlen zusammenstelle:

	Theorie		Versuch				
C <sub>13</sub>	156	73.93	73.73	73.44	73.89	—	—
H <sub>9</sub>	9	4.27	4.18	4.38	4.48	—	—
N	14	6.64	—	—	—	—	—
S	32	15.16	—	—	—	15.23	15.31
	211	100.00					

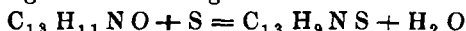
Diese Formel findet in der Analyse des oben erwähnten Goldsalzes willkommene Bestätigung. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

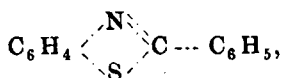
	Theorie	Versuch	
Gold	35.75	35.62	35.61

Die Bildung der Base erfolgt daher nach der Gleichung



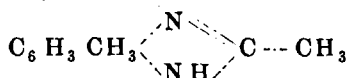
In der That entwickeln sich bei der Reaction reichliche Mengen von Wasser. Allerdings tritt auch etwas Schwefelwasserstoff auf, allein er gehört einer untergeordneten Reaction an. Die Ausbeute an dem neuen Körper entspricht nicht ganz der gegebenen Gleichung. Immerhin werden von 100 Gewichtsth. Phenylbenzamid 50—60 Th. der neuen Substanz gewonnen; ausserdem bleibt aber stets eine grosse Menge Phenylbenzamid unverändert.

Fragt man nach der Constitution der neuen Verbindung, so haftet der Blick alsbald an der Formel

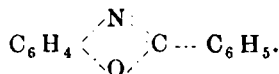


in der sich eine Gruppierung der Elemente spiegelt, wie sie in der letzten Zeit des Oeftern aufgetaucht ist.

Als Prototyp von Substanzen mit ähnlicher Bindung lässt sich das schon vor mehreren Jahren von Hrn. Fried. Hobrecker<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium entdeckte Reductionsproduct der Acetverbindung des Nitrotoluidins, die von ihm mit dem Namen Aethenyltoluylendiamin bezeichnete Base



betrachten. Die Analogie fällt in die Augen; denn wenn man davon absieht, dass die Formel die Toluyl- und Methenylgruppe statt der Phenyl- und Benzenylgruppe enthält, so liegt der Unterschied wesentlich nur darin, dass in derselben die bivalente Imidgruppe statt des gleichwerthigen Schwefelatoms figurirt. Mehrere ähnliche Basen, verschiedenen Reihen angehörig, sind später von Hrn. Hübner<sup>2)</sup> beschrieben worden, der für die so gebildeten Körper den sehr zweckmässigen Namen Anhydrobasen vorgeschlagen, auch zuerst darauf hingewiesen hat, dass sich nur diejenigen Nitramide in derartige Basen verwandeln lassen, bei denen sich Amid- und Nitrogruppe in der Orthostellung befinden. Auch Hr. Ladenburg<sup>3)</sup> und später Hr. Wundt<sup>4)</sup> haben ähnliche Basen dargestellt, indem sie statt von Nitramiden von Diaminen ausgingen, welche sie mit Säuren behandelten. Noch näher aber steht der oben beschriebene Schwefelkörper den Verbindungen, welche uns die schönen Untersuchungen von Hrn. Ladenburg<sup>5)</sup> über die Condensation des Orthoamidophenols und ähnlicher Körper unter dem Einflusse von Säuren oder Säurechloriden kennen gelehrt haben. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthoamidophenol entsteht in der That eine dem neuen Schwefelkörper analoge Sauerstoffverbindung



Allerdings war ich einen Augenblick zweifelhaft, ob hier wirklich zwei Körper von analoger Constitution vorliegen. Die in Frage stehenden sauerstoffhaltigen Substanzen werden durch Säuren mit Leichtigkeit wieder in ihre Generatoren gespalten, während die beschriebene Schwefelverbindung von Säuren kaum angegriffen wird. Man kann sie Tage lang in geschlossener Röhre mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzen, ohne dass sie die geringste Veränderung erleidet. Indessen darf man nicht vergessen, dass die Schwefelverbindungen im All-

<sup>1)</sup> Hobrecker, diese Berichte V, 920.

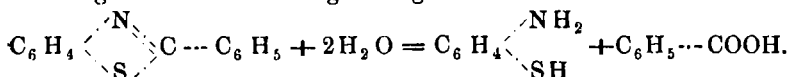
<sup>2)</sup> Hübner und Mitarbeiter, diese Berichte VI, 795, 1128; VII, 463, 1314; VIII, 471; IX, 774; X, 1711.

<sup>3)</sup> Ladenburg, diese Berichte VIII, 677.

<sup>4)</sup> Wundt, diese Berichte XI, 826.

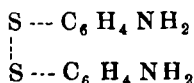
<sup>5)</sup> Ladenburg, diese Berichte IX, 1524; X, 1123.

gemeinen beständiger sind als die entsprechenden Sauerstoffkörper. Erleiden doch die Senföle unter dem Einflusse des Wassers erst bei hoher Temperatur die Umbildung, welche sich bei den entsprechenden Cyanaten schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Auch zeigte sich's alsbald, dass die Wirkung, welche die Säuren versagen, von den Alkalien ohne Schwierigkeit geübt wird. Waren die beiden genannten Verbindungen von analoger Constitution, so musste aus dem schwefelhaltigen Körper, neben Benzoësäure, Amidophenylmercaptan entstehen. Diese Substanzen werden in der That mit Leichtigkeit durch Behandlung mit Alkalien erhalten. Allerdings kann man die Krystalle stundenlang sowohl mit wässriger als mit alkoholischer Kalilauge kochen, ohne dass sie die geringste Veränderung erleiden. Schmilzt man sie aber mit Kalihydrat — 10 g Krystalle werden zweckmässig in einer kleinen Retorte mit 20 g Kalihydrat erhitzt — so ist bereits nach 10 bis 15 Minuten der grösste Theil des Schwefelkörpers in die beiden genannten Verbindungen umgewandelt:



Die Schmelze löst sich mit brauner Farbe im Wasser. Es ist erwünscht, dass eine kleine Menge Schwefelkörper ungelöst bleibe, man weiss dann, dass die Reaction nicht zu weit gegangen ist. Die filtrirte Flüssigkeit liefert auf Zusatz von concentrirter Salzsäure eine reichliche Fällung von Benzoësäure; gleichzeitig scheidet sich das Amidophenylmercaptan in Form eines Oeles aus, welches aber auf Zusatz einer grösseren Menge von Salzsäure alsbald wieder in Lösung geht.

Das Amidophenylmercaptan ist, wie die aromatischen Mercaptane im Allgemeinen, sehr oxydirbar. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich schon bald an der Oberfläche schwerlösliche Krystalle der Salzsäure-Verbindung eines Disulfides



aus. Die völlige Abscheidung nimmt aber immerhin eine geraume Zeit in Anspruch; durch Anwendung eines gelinden Oxydationsmittels kann man sie aber augenblicklich bewerkstelligen. Kaliumbichromat, selbst in verdünnter Lösung, greift unter Bildung gefärbter Producte die Phenylgruppe an; dagegen ist Eisenchlorid in hohem Grade geeignet. Die kalte Lösung des salzsauren Amidophenylmercaptans setzt auf Zusatz von Eisenchlorid schon nach wenigen Minuten eine prachtvolle Krystallisation des Disulfidchlorhydrats ab, welche in concentrisch vereinigten Blättern anschiesst. Das Salz ist in kaltem salzsäurehaltigem Wasser so schwer löslich, dass man die auf einem Filter

gesammelten Krystalle durch rasches Waschen von dem massenhaft in der Lauge befindlichen Chlorkalium ohne Schwierigkeit trennen kann.

In heissem Wasser ist das Salz löslich; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen rothbraunen, nur schwach krystallinischen Niederschlag. Wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so fällt das Disulfid in wohlausgebildeten Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind, aber aus siedendem Alkohol mit Leichtigkeit umkrystallisirt werden können. Die Krystalle schmelzen bei  $93^{\circ}$ ; es schien zweckmässiger, diese wohl definirte, sehr stabile, gut krystallisirende Verbindung zu analysiren, als das lange flüssig bleibende, schwer zu reinigende und überdies so veränderliche Mercaptan. Bei dieser Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch		
C <sub>12</sub>	144	58.07	58.03	57.93	—
H <sub>12</sub>	12	4.83	5.12	4.86	—
N <sub>2</sub>	28	11.30	—	—	—
S <sub>2</sub>	64	25.80	—	—	25.61
	248	100.00			

Unter dem Einflusse von Reductionsmitteln geht das Disulfid schnell wieder in das Mercaptan über. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in die erwärmte Lösung des salzsauren Salzes des Disulfids, so scheidet sich alsbald Schwefel in dicken Flocken aus, und die Lösung enthält nunmehr das salzsaure Salz des Amidomercaptans, welches man durch Abdampfen in kleinen Krystallen gewinnt. Hierbei geht aber schon wieder ein Theil in die Disulfidverbindung über. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat versetzt, so scheidet sich das Amidomercaptan als öliges Gerinsel ab, welches man zweckmässig in Aether aufnimmt. Nach dem Verdampfen desselben bleibt ein gelbliches Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

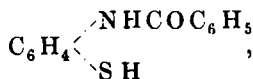
Es verdient hier erwähnt zu werden, dass schon früher sowohl ein Amidophenylmercaptan, als auch ein Amidophenylsulfid auf anderen Wegen erhalten worden ist. Das Mercaptan wurde von den HHrn. Glutz und Schrank<sup>1)</sup>, dargestellt. Sie bereiteten es durch Reduction des Chlorides der Nitrobenzolsulfosäure, welche nach dem E. Schmitt'schen Verfahren durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol gewonnen worden war. Da aber nach späteren Untersuchungen von Hrn. Limpricht<sup>2)</sup> auf die angegebene Weise die drei isomeren Säuren entstehen, so ist es zweifelhaft, ob die Genannten ein einheitliches Product in Händen gehabt haben.

<sup>1)</sup> Glutz u. Schrank, Journ. f. p. Chem., N. F. II, 223.

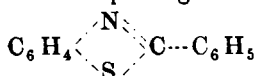
<sup>2)</sup> Limpricht, diese Berichte VIII, 431.

Ein Disulfid ist von Hrn. E. B. Schmidt<sup>1)</sup> in complexer Reaction durch die Einwirkung des Chlorschwefels auf das Acetanilid gewonnen und unter dem Namen Pseudodithioanilin beschrieben worden. Der mitgetheilte Schmelzpunkt (78—79°) scheint anzudeuten, dass das so erhaltene Product mit dem oben beschriebenen (vom Schmelzpunkt 93°) nur isomer ist. Im Uebrigen stimmen die Eigenschaften beider Substanzen ziemlich nahe mit einander überein.

Die von mir dargestellten Verbindungen gehören, man kann wohl nicht daran zweifeln, der Orthoreihe an. In der That verwandelt sich das aus dem neuen Schwefelkörper abgeschiedene Amidophenylmercaptan mit grosser Leichtigkeit wieder in diese Verbindung zurück. Die Rückbildung erfolgt augenblicklich, wenn man das Mercaptan mit Benzoylchlorid behandelt. Es ist zu diesem Behufe nicht nöthig, dasselbe aus seiner Salzsäure-Verbindung abzuschneiden. Die Krystalle dieser Verbindung werden schon in der Kälte, unter Entwicklung von Salzsäure angegriffen; beim Erhitzen lösen sich die Krystalle auf, es entwickelt sich nun auch Wasser und beim Erkalten bleibt eine krystallinische Masse, welche sich nahezu vollständig in concentrirter Salzsäure auflöst. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich der erwartete Körper alsbald in Krystallen aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Wahrscheinlich bildet sich eine intermediäre Verbindung



welche alsdann durch Wasserabspaltung in



übergeht. Behandlung des Amidophenylmercaptans mit Benzotrichlorid liefert begreiflich die Schwefelverbindung ebenfalls.

Wollte man der neuen Verbindung einen Namen geben, so könnte man sie im Hinblick auf diese Bildungsweise als Benzenylamidophenylmercaptan ansprechen.

Die glatte Bildung dieser Verbindung durch Behandlung der Phenylbenzamide mit Schwefel ist Veranlassung gewesen, das Verhalten auch anderer Klassen von Amiden gegen Schwefel zu studiren. Ueber die Ergebnisse dieser Studien hoffe ich der Gesellschaft später zu berichten; heute ist es mir nur noch eine angenehme Pflicht, in Dankbarkeit des Eifers, der Sachkenntniss und der Geschicklichkeit zu gedenken, mit denen mich ein junger japanischer Chemiker, Hr. N. Nagai, bei Ausführung der beschriebenen Versuche während der Weihnachtsferien hat unterstützen wollen.

<sup>1)</sup> Schmidt, diese Berichte XI, 1168.