

In allen drei untersuchten Wässern bildet der kohlensaure Kalk nicht die Hauptmenge der gelösten Bestandtheile, wie es bei den meisten untersuchten Flusswässern der Fall ist. Im La Plata-Wasser walten Natronsalze vor, was vielleicht durch die Nähe der Stadt Buenos Aires mit beeinflusst oder auch durch Stauung durch die Flut des Oceans verursacht wird.

Fray Bentos (Uruguay), im April 1887.

Laboratorium der Liebig's Extract of Meat Co. Ltd.

### 383. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des *o*-Amidophenylmercaptans.

[Aus dem Berl. Univers.-Labor. I, No. DCLXXV.]

Vor einigen Jahren hab' ich die Darstellung und die Eigenschaften des *o*-Amidophenylmercaptans beschrieben und gleichzeitig eine Reihe von Verbindungen kennen gelehrt, welche sich von demselben ableiten<sup>1)</sup>. Ausgangspunkt jener Untersuchung war die Beobachtung einer eigenthümlichen Umbildung, welche das Phenylsenföl unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids erleidet. Man war durch das Studium derselben zur Erkenntniss einer Reihe von Verbindungen gelangt, welche sich naturgemäss um das *o*-Amidophenylmercaptan gruppiren.

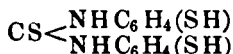
Seit meiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand bin ich noch mehrfach zu demselben zurückgekehrt. Einige Erfahrungen, welche sich an die früheren anschliessen, sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

Es sei zunächst bemerkt, dass diese Erfahrungen sich ausschliesslich auf das Amidophenylmercaptan beziehen, in welchem Amidogruppe und Sulfhydrylgruppe sich in der Orthostellung zu einander befinden. Das gesammte für die Versuche verwendete Material war aus der Oxalylverbindung dargestellt worden. Das Verfahren, etwas umständlich zwar, aber, wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, das Mercaptan jedenfalls in vollkommener Reinheit liefernd, ist an dem angegebenen Orte ausführlich beschrieben worden.

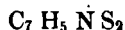
<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIII, 1230.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Sulfhydranilin.  
Amidophenylmercapto-Methylmercaptan.

In der Erwartung, das Sulfhydranilin werde einen geschwefelten, in seiner Zusammensetzung dem Sulfocarbanilid entsprechenden Harnstoff liefern, wurde die Verbindung 12—15 Stunden lang am Rückflusskühler mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff digerirt; eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff bekundete alsbald die eingetretene Reaction. Nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine blätterige Krystallmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt die Gestalt glänzender farbloser Nadeln annahm. Diese Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei 179°. Sie sind in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether, ebenso in Eisessig. Bemerkenswerth ist der intensiv bittere Geschmack, welchen die alkoholische Lösung derselben besitzt; man erinnert sich, dass auch der Diphenylsulfoharnstoff ganz auffallend bitter schmeckt. Ich glaubte daher in der vorliegenden Verbindung den erwarteten Harnstoff



in Händen zu haben, zumal sie auch mit der grössten Leichtigkeit von Alkalien aufgenommen und durch Säurezusatz aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden ward, ein Verhalten, welches ein derartiger Harnstoff zeigen musste. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab jedoch Zahlen, welche dieser Auffassung keineswegs entsprachen, vielmehr auf einen Körper von der Zusammensetzung



hindeuteten.

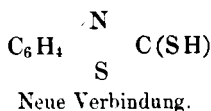
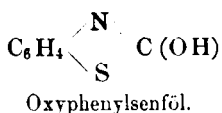
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	50.29	50.28	—
H <sub>5</sub>	5	3.00	3.12	—
N	14	8.39	—	—
S <sub>2</sub>	64	38.32	—	38.03
	167	100.00		

Die Bildung eines solchen Körpers erklärt sich einfach nach der Gleichung:

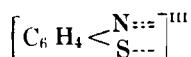


Die Reaction unterscheidet sich also sehr wesentlich von derjenigen, in welcher das Sulfocarbanilid gebildet wird, insofern sich die Wirkung des Schwefelkohlenstoffes, statt sich auf 2 Molecule des Amins zu erstrecken, auf 1 Molecul beschränkt.

Man erkennt in dem neuen Product unschwer eine Verbindung, welche dem früher von mir<sup>1)</sup> unter dem Namen Oxyphenylsenföl beschriebenen Körper analog ist:



Sie lassen sich als Methylalkohol und Methylmercaptan auffassen, in denen die dreiwertige Gruppe



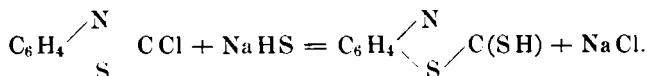
an die Stelle der drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe getreten ist, d. h. als Amidophenylmercapto-Methylmercaptan.

Nach einer Bestätigung dieser Ansicht brauchte man nicht lange zu suchen.

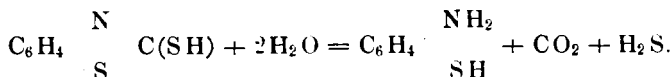
Ist der Körper wirklich ein Analogon des Oxyphenylsenföls, so muss er sich wie dieses aus dem Chlorphenylsenföl erzeugen lassen, wenn man das Chloratom durch den Rest des Schwefelwasserstoffes ersetzt.

In der That liefert das Chlorsenföl, nur kurze Zeit mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrosulfid digerirt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure in quantitativer Ausbeute das bei 179° schmelzende Product, welches schon nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol vollkommen rein ist.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dass wir es in dem vorliegenden Körper in der That mit einem Abkömmling des Amidophenylmercaptans zu thun haben, ergibt sich auch aus seinen Spaltungsproducten bei der Kalischmelze, in welcher sich neben Mercaptan Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden:

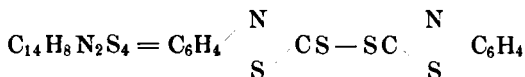


Disulfid des Amidophenylmercapto-Methylmercaptans.

Die Analogie des vorstehend beschriebenen Körpers mit dem Oxysenföl tritt in den Hintergrund, wenn man das Verhalten desselben unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln ins Auge fasst. Als bald macht sich die Mercaptannatur geltend, insofern ein wohl-definirtes Disulfid entsteht.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIII, 10.

Versetzt man die eisessigsäure Lösung dieses Mercaptans nach und nach mit einer Lösung von Kaliumbichromat, so scheiden sich schöne farblose Blättchen aus, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und in Alkalien als eine neue Verbindung charakterisiren. Es ist kaum nothwendig, sie noch einmal aufzulösen, da sie alsbald in völlig reinem Zustande erhalten werden. Will man sie indessen umkrystallisiren, so geschieht dies am besten aus heissem Benzol, in welchem die Substanz noch am leichtesten löslich ist. Beim Erkalten der Lösung erscheinen silberglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte  $180^{\circ}$ , denen der bei dem zugehörigen Mercaptan beobachtete bittere Geschmack ganz und gar fehlt. Man durfte für den beschriebenen Körper mit Zuversicht die Formel:

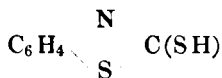


erwarten, welche auch durch die Analyse ihre Bestätigung gefunden hat.

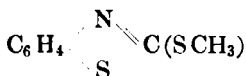
		Theorie.	Versuch.
$\text{C}_{14}$	168	50.60	50.50
$\text{H}_8$	8	2.41	2.49
$\text{N}_2$	28	8.44	—
$\text{S}_4$	128	38.55	—
	332	100.00	

Methyläther des Amidophenylmercapto-Methylmercaptans.

Die Mercaptannatur der Verbindung:



konnte auch noch durch die Bildung eines Methyläthers dargethan werden. Jodmethyl wirkt auf dieselbe bei kurzer Digestion ein; es entsteht ein jodwasserstoffsäures Salz, welches aber schon durch Wasserzusatz zerlegt wird, indem sich der durch die Formel:

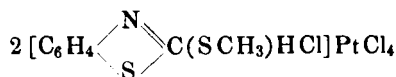


ausgedrückte Methyläther in Krystallen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn leicht in kurzen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $52^{\circ}$ , welche sofort rein sind. Sie besitzen einen angenehm aromatischen Geruch, welcher an den der Methenylbase erinnert.

Der Methyläther zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base; er löst sich mit Leichtigkeit in concentrirten Säuren auf, ohne jedoch krystallisirbare Salze zu liefern; Zusatz von Wasser zu den Lösungen

bewirkt in jedem Falle die Ausscheidung des freien Aethers. Indessen gelingt es unschwer, in der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz in Gestalt glänzender Blättchen zu erzeugen, welches auch das Mittel an die Hand giebt, die schon aus der Bildungsweise hervorgehende Zusammensetzung des Methyläthers durch eine Zahl zu bestätigen.

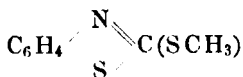
Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte: 25.14 pCt. Platin. Die Formel:



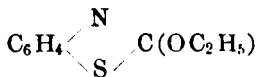
verlangt 24.99 pCt.

Auch das Platinsalz erleidet mit Wasser Zersetzung, es muss daher mit Salzsäure ausgewaschen werden.

In seinem ganzen chemischen Charakter erinnert der beschriebene Methyläther an einen Körper, welcher, aus dem Chlorsenföl mit Hilfe von Natriumalkoholat erhalten, schon früher<sup>1)</sup> unter dem Namen: Aethyloxysenföl beschrieben worden ist. Die Analogie wird sofort klar, wenn man einen Blick auf die nebeneinander gestellten Structurformeln beider Verbindungen wirft:

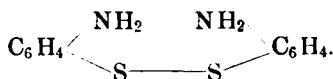


Methyläther des Amidophenylmercapto-  
Methylmercaptans.



Aethyloxysenföl.

#### Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Disulfid

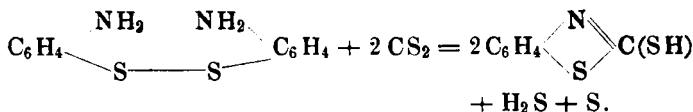


Ebensowenig wie aus dem Amidophenylmercaptan wurde auch aus seinem Disulfid durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ein Harnstoff erhalten. Das Reactionsproduct ist dieselbe dem Oxyfenöl analoge Verbindung, welche man auch aus dem Mercaptan selbst gewinnt.

Allerdings muss im ersten Stadium der Reaction ein Angriff des Schwefelkohlenstoffs auf die Amidgruppe erfolgen, da sonst das Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht erklärt werden kann. Dieser letztere bedingt aber eine Spaltung des Moleculs der Verbindung und eine vorübergehende Reduction zu Mercaptan, welches nun seinerseits in der bekannten Weise mit Schwefelkohlenstoff sich umsetzt.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIII, 11.

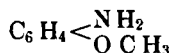
Der ganze Process verläuft nach der Gleichung:



In der That enthält das Product auch erhebliche Mengen von Schwefel, welcher bei der Digestion mit verdünnter Natronlauge nicht mit in Lösung geht und auf diese Weise abgeschieden werden kann.

Methyläther des Amidophenylmercaptans (Thioanisidin).

Angeichts des Verhaltens des Schwefelkohlenstoffs zum Amidomercaptan sowie zu seinem Disulfid war man darauf hingewiesen, die Bildung eines Harnstoffs zu versuchen, indem man die Sulfhydrylgruppe durch Einführung irgend eines Atomcomplexes von der Theiligung an der Reaction ausschloss. In diesem Sinne schien es mir erwünscht, aus dem Amidophenylmercaptan einen Methyläther zu erzeugen, welcher dem Anisidin



in seiner Zusammensetzung entspräche.

Wenn man Sulfhydranilin mit Jodmethyl im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammenbringt, so erwärmt sich das Gemisch in kurzer Zeit. Zugleich bemerkt man die Ausscheidung farbloser Nadeln eines Jodhydrates, in welches schliesslich die ganze Masse übergeht. Durch Auflösen in Wasser und Hinzufügen eines Alkalis gelingt es leicht, den gebildeten Methyläther in Freiheit zu setzen. Die Unlöslichkeit desselben in Alkali lässt erkennen, dass es die Sulfhydrylgruppe und nicht das Ammoniakfragment ist, in welche die Methylgruppe eingetreten ist, sodass also ein Aether von der Formel:



vorliegt.

Destillirt man den Körper, so geht er, nicht ohne eine geringe Zersetzung, bei 234° über; während des Siedens tritt ganz unverkennbar der Geruch des Mercaptans auf, welcher jedoch in dem Destillate bald verschwindet. Das reine Thioanisidin stellt eine farblose, an der Luft allmählich braun werdende Flüssigkeit dar, deren Geruch an den des Sauerstoffanisidins erinnert. Mit Säuren erhält man wohldefinierte, aus Wasser unzersetzt krystallisirende Salze. Die Analyse des Chlorhydrates, welches in farblosen, nicht ganz leicht löslichen Krystallnadeln anschießt, diente zur Bestätigung der Zusammensetzung des Aethers, die freilich schon durch die Bildungsweise gesichert erschien.

Die Formel



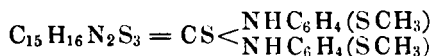
verlangt 20.27 pCt. Chlor, der Versuch ergab 20.28 pCt. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt ein amorphes gelbes Doppelsalz nieder, welches sich aber unter Braunfärbung schnell zersetzt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Mit dem Sauerstoff-Anisidin theilt das geschwefelte Anisidin die Eigenschaft, nach der Diazotirung durch Zusatz von Naphtolsulfosäure in einen prächtig rothen Farbstoff überzugehen, von dessen näherer Untersuchung jedoch begreiflicherweise Abstand genommen worden ist. Auch die verschiedenen Producte, welche durch weitere Einwirkung des Jodmethyls auf das geschwefelte Anisidin entstehen, und welche in ihrer Zusammensetzung wahrscheinlich den von Griess<sup>1)</sup> beschriebenen Methylderivaten des Amidophenols entsprechen, sind nicht weiter verfolgt worden. Ein grösseres Interesse bot die

#### Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Thioanisidin-Dithioanisylthioharnstoff.

Thioanisidin kann stundenlang mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler digerirt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Eine solche tritt auch nicht ein, wenn die Digestion bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohr vorgenommen wird. Fügt man aber zu der im Kolben siedenden Mischung etwas festes Kalihydrat hinzu, so erfolgt eine langsame aber stetige Schwefelwasserstoffentwicklung, welche erst nach einer Digestion von mehreren Tagen ihr Ende erreicht. Das Thioanisidin ist alsdann in eine bräunliche Harzmasse übergegangen, welche von kleinen farblosen Prismen durchsetzt ist. Man isolirt dieselben am besten durch Behandeln des Gemisches mit warmem Alkohol, in welchem sich die Harzmasse, wenn auch nicht ganz leicht, auflöst, während die Krystalle zurückbleiben und nun auf einem Filter gesammelt werden können.

Die Verbindung löst sich in Alkohol äusserst schwierig; jedoch gelingt es, sie aus diesem Lösungsmittel, welchem sie einen intensiv bitteren Geschmack ertheilt, umzukrystallisiren; man erhält sie auf diese Weise rein; der constant bleibende Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Die Analyse der Substanz zeigt, dass in der gedachten Reaction in der That ein Harnstoff von der Formel



mithin ein Dithioanisylthioharnstoff entstanden ist.

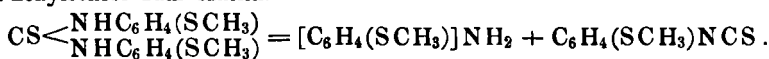
<sup>1)</sup> Griess, diese Berichte XIII. 246.

	Theorie		Versuch
C <sub>13</sub>	180	56.25	55.98
H <sub>16</sub>	16	5.00	5.03
N <sub>2</sub>	28	8.75	—
S <sub>3</sub>	96	30.00	—
	320	100.00	

Aus dem harzigen Rohproduct der Reaction schieden sich im Laufe der Zeit noch farblose, ziemlich grosse Krystalle vom Schmelzpunkte 130° aus, offenbar eine andere Verbindung, welche indessen nicht weiter untersucht worden ist.

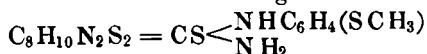
### Thioanisylsenfö. l.

Der Dithioanisylthioharnstoff erleidet unter dem Einflusse der Wärme eine bemerkenswerthe, obwohl nicht unerwartete Spaltung. In einer Retorte rasch destillirt, zerfällt er in Thioanisidin und ein Senfö, welches zu dem Thioanisidin in derselben Beziehung steht, wie Phenylsenfö zum Anilin.



Bei der Destillation geht eine ölige Flüssigkeit über, eine Mischung der beiden Spaltungsproducte, die sich aber bald trübt, indem diese Spaltungsproducte theilweise wieder zu Harnstoff zusammentreten. Man suchte das Senfö durch Einleiten von Wasserdampf in die mit Salzsäure versetzte Mischung im Zustande der Reinheit darzustellen. Es wurden jedoch selbst aus der salzsauren Lösung kleine Mengen von Thioanisidin mit übergerissen, so dass in dem übergehenden Senfö, welches eine lichtgelbgefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch und wenig brennendem Geschmack ist, immer wieder kleine Mengen von Harnstoff entstanden. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich gewesen, den Siedepunkt des Senföls genau zu bestimmen. Annähernd liegt er bei 270°. Eine nicht absolut reine Substanz würde bei der Analyse keine scharfen Zahlen gegeben haben; man hat desshalb vorgezogen, die Senfölnatur der Verbindung durch Bildung und Analyse eines einfachen Harnstoffs festzustellen.

Mit alkoholischem Ammoniak entsteht in der That alsbald ein Harnstoff, welcher in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 168° anschiesst. Seine Zusammensetzung



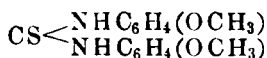
verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	48.48	48.15	48.01
H <sub>10</sub>	10	5.06	—	5.12
N <sub>2</sub>	28	14.14	—	—
S <sub>2</sub>	64	32.32	—	—
	198	100.00		



## Anisylsenföl.

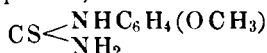
Ich habe bei dieser Gelegenheit einige analoge Versuche mit dem Anisidin selber angestellt. Das Anisidin setzt sich, wie man aus den Versuchen von Mühlhäuser <sup>1)</sup> weiss, mit Schwefelkohlenstoff zu einem Thioharnstoff



um. Durch Destillation entsteht aus demselben in der That, neben Anisidin, ein sauerstoffhaltiges Senföl



welches dem geschwefelten zum Verwechseln ähnlich ist; der Siedepunkt liegt einige Grade niedriger, nämlich bei 264° bis 266°. Die oben gegebene Formel wurde durch die Analyse des aus diesem Senföle durch Ammoniak entstehenden Harnstoffes erhärtet. Derselbe krystallisirt in farblosen Spiessen, die bei 152° schmelzen. Der Formel

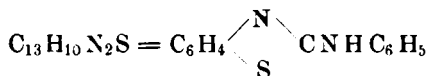


entsprechen folgende Werthe:

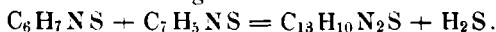
	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	52.74	52.62
Wasserstoff	5.49	5.47

Versuche, aus den beschriebenen Senfölen durch Einwirkung von Salzsäure ein hydroxylirtes und ein hydrosulfirtes Senföl zu gewinnen, sind fehlgeschlagen; unter Schwefelwasserstoff- und Kohlensäure-Entwicklung werden Thioanisidin und Anisidin zurückgebildet.

Die Darstellung des Anisyl- und Thioanisylsenföls gab Veranlassung, das Verhalten des Amidophenylmercaptans zu dem Phenylsenföl zu studiren. Erhitzt man eine Mischung dieser beiden Substanzen im Verhältniss der Moleculargewichte, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff in Strömen, und das Reactionsproduct erstarrt nach dem Erkalten zur Krystallmasse, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Eine nähere Untersuchung ergab, dass hier derselbe Körper vorlag, den ich früher durch Einwirkung des Chlorsenföls auf Anilin erhalten und mit dem Namen Anilidosenföl <sup>2)</sup> bezeichnet habe, und welcher nach der heutigen Auffassung als Methylanilin gelten muss, in dem die 3 Wasserstoffatome durch den Rest  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}]^{\text{III}}$  ersetzt sind. Die Verbindung



bildet sich nach der Gleichung:

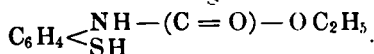


<sup>1)</sup> Mühlhäuser, diese Berichte XIII, 919.

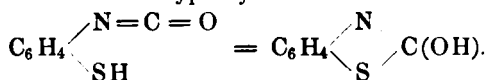
<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte XIII, 11.

Schliesslich mag hier noch einiger Beobachtungen Erwähnung geschehen, die nicht mehr quantitativ verfolgt worden sind.

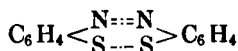
Versetzt man eine ätherische Lösung des Mercaptans mit Chlorkohlensäureäther, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung allmählich Krystalle von salzsaurem Amidophenylmercaptan aus, und die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten ein farbloses, in Natronlauge lösliches Oel, welches seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach nichts Anderes sein kann, als das Urethan des Amidophenylmercaptans von der Zusammensetzung



Bei der Destillation wird dieser Körper zerlegt; es spaltet sich Alkohol ab, und es destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes bei etwa  $300^\circ$  eine Flüssigkeit über, welche im Kühlrohr erstarrt und an dem Schmelzpunkte  $136^\circ$  sowie an den übrigen Eigenschaften als Oxyphenylsenföl erkannt wird. Im Hinblick auf das allgemeine Verhalten des Urethans hätte man eigentlich neben Alkohol ein Cyanat erwarten sollen. Wahrscheinlich wird auch wohl in erster Linie ein solches gebildet; aus demselben entsteht alsdann durch Umlagerung im Molecul das Oxyphenylsenföl



Auch über die Oxydation des Amidophenylmercaptans sind noch einige Versuche angestellt worden. Dass sich das Mercaptan durch die gelindesten Oxydationsmittel, in der That schon an der Luft, in das Disulfid verwandelt, ist bereits mehrfach erwähnt worden; hat man ein stärkeres Oxydationsmittel angewendet, so erleidet das Disulfid eine weitere Veränderung. Versetzt man eine kalte Lösung des Disulfids in Salzsäure oder in Essigsäure mit Kaliumbichromat, so fällt ein schwarzes, amorphes Oxydationsproduct, welches in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Vielleicht ist die Substanz entstanden durch Oxydation der Wasserstoffatome der Amidgruppe und würde dann die Zusammensetzung



haben, d. h. das Azobenzol des Disulfids des Amidophenylmercaptans darstellen. Es ist dies aber nur eine Vermuthung. Ich habe kein Mittel gefunden, die Substanz im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Einige der hier beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit ausgeführt worden und erinnern mich in erfreulicher Weise an die treffliche Hülfe, welche mir Hr. Dr. Franz Mylius damals bei meinen Untersuchungen geleistet.