

Ueber organische Sulfoeyanverbindungen.

Von

Dr. Otto Billeter

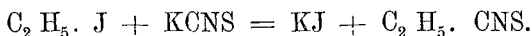
Erstem Assistent am Universitätslaboratorium in Zürich.

Von den Verbindungen organischer Radicale mit der einwerthigen Gruppe CNS, welche also mit den Rhodanverbindungen unorganischer Elemente die allgemeine Formel gemein haben und die man bis vor wenigen Jahren unter dem Namen der Sulfoeyanwasserstoffaether zusammenfasste, ist die älteste das in verschiedenen Pflanzenarten natürlich vorkommende Senföl, die Verbindung des erwähnten Complexes mit dem Radical Allyl, C_3H_5 . Die erste gründliche Untersuchung des Senföls hat Will¹⁾ im Jahre 1844 vorgenommen. Von den aus dieser Untersuchung hervorgegangenen Resultaten sind besonders hervorzuheben: Das Verhalten des Senföls zu Ammoniak, mit welchem es sich zu Thiosinamin (Monoallylharnstoff) vereinigt und welches unter dem Einfluss von Bleioxyd H_2S abgibt, um in Sinamin (Allyleeyanamid?) überzugehen; ferner sein Verhalten gegen Metalloxyde, welche aus 2 Moleculen Senföl die Elemente von einem Molecul CS_2 abspalten, um sie unter Aufnahme eines Wassermoleculs zu Sinapolin (Diallylharnstoff) zusammentreten zu lassen; dann der Uebergang in Sulfoeyanapinsäure unter dem Einflusse von Alkalien.

¹⁾ Annalen Ch. und Ph. 52, 1.

Gestützt auf diese Resultate und mit Hinsicht auf die von Wertheim nicht lange vorher gemachten Beobachtungen über das Knoblauchöl (Allylsulfid, $(C_3 H_5)_2 S$) nimmt Will in dem Senföl das Radical Allyl an, verbunden mit der Gruppe CNS, und betrachtet es als Allylsulfoeyanür. Die Analogieen mit den Rhodanverbindungen, welche er dabei hervorhebt, beschränken sich indessen auf wenige Gesichtspunkte: Er führt an, dass Schwefelcyanammonium bei höherer Temperatur CS_2 verliere, dass Senföl unter dem Einfluss der Oxyde der schweren Metalle ebenfalls die Atome von einem Molecul CS_2 abgebe; ferner dass sich aus den Rhodanaten ebensowenig wie aus dem Senföl das Radical Schwefelcyan abspalten lasse; dass beide bei gewisser Behandlung gelbe, pulverige, schwefelhaltige Verbindungen secerniren, welche aber weder von den Rhodanaten noch von dem Senföl genauer untersucht waren.

Im Jahr 1846 erhielt Loewig¹⁾ durch Einwirkung von Chloräethyl auf Rhodankalium eine Verbindung von der Formel $C_2 H_5 \cdot CNS$; die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Genauer findet sich diese Verbindung, welche mit dem Namen Sulfoeyanaethyl belegt wurde, ein Jahr später von Cahours²⁾ beschrieben, welcher sie erhielt durch Destillation von äethylschwefelsaurem Kalk mit Rhodankalium; durch dieselbe Reaktion stellte er damals auch das Sulfoeyanmethyl $CH_3 \cdot CNS$ dar.

¹⁾ Poggendorfs Annalen 67, 101.

²⁾ Annalen der Ch. und Pharm. 61, 91.

Schon aus dieser Bildungsweise lässt sich schliessen, dass hier wirklich dem Rhodankalium analoge Verbindungen organischer Radicale vorliegen. Durch Vergleichung des chemischen Verhaltens der gewonnenen Verbindungen mit demjenigen des Senföls konnte die Frage nach der Constitution des letztern ihrer Lösung entgegengeführt werden. Hiezu eignen sich folgende, damals bekannte Reaktionen des Aethylsulfoeyanürs einer- und des Senföls andererseits: Alkoholische Kalilauge wirkt auf Sulfoeyanaethyl ein unter Bildung von Aethylbisulfid, Ammoniak und kohlensaurem Kali¹⁾; Schwefelkalium setzt sich glatt damit um zu Rhodankalium und Zweifach Schwefelaethyl²⁾; Senföl wird durch die beiden genannten Agentien in Sulfosinapinsäure übergeführt³⁾; Aethylsulfoeyanür wird durch concentrirte Salpetersäure zu Aethylsulfosäure oxydirt⁴⁾; auf Senföl wirkt sie ein unter Bildung der sogenannten Nitrosinapinsäure⁵⁾.

Es sind also die Unterschiede in dem chemischen Verhalten beider Körper, wie man sieht, gross genug, um nicht allein dem Einfluss der verschiedenen an die Gruppe CNS gebundenen Radicale zugeschrieben werden zu können, (da sich diese Radicale in den Zersetzungsproducten immer wieder unverändert vorfinden), sondern die Annahme einer ungleichen Constitution dieses Complexes CNS selbst zu rechtfertigen. War dieser Schluss richtig, so musste man erwarten, dass, wenn man bei einer der angeführten Bildungsweisen des Sulfoeyanaethyls statt Aethyl das Ra-

1) und 2) Poggendorfs Annalen 67, 101.

3) Will; Annalen der Ch. und Ph. 92, 59.

4) Muspratt; Annalen der Ch. und Ph. 65, 251.

5) Löwig und Weidmann; Journal f. pr. Ch. 34, 230.

dical Allyl substituirt, eine dem Senföl isomere Verbindung entstehen sollte, welche wirklich dem Sulfoeyanaethyl, resp. dem Rhodankalium an die Seite zu stellen wäre.

Zinin¹⁾ und bald darauf Berthelot und de Lucca²⁾ haben denn auch die Einwirkung von Rhodanaten auf die Halogenverbindungen des Allyls studirt. Sie fanden, dass hiebei stets ein Körper von der Formel $C_3H_5.CNS$ entstehe, der sich als identisch mit dem natürlich vorkommenden Senföl erwies. Auch durch Destillation von allylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium wird, wie Tollens³⁾ in neuerer Zeit gezeigt hat, Senföl gebildet. Demzufolge hielt man sich jetzt um so mehr für berechtigt, das Senföl als den Allylaether der Schwefelcyanwasserstoffsäure zu betrachten. So sagt z. B. Oeser⁴⁾, welcher 1865 die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Senföl studirte: »Das Senföl, allgemein als Schwefelcyanallyl $\left. \begin{array}{l} CN \\ C_3H_5 \end{array} \right\} S$ betrachtet, zeigt in seinem Verhalten gegen Ammoniak, fixe Alkalien und Schwefelmetalle eine grosse Verschiedenheit gegenüber dem des Schwefelcyanaethyls, welche auf eine viel grössere Beweglichkeit der Elemente der Schwefelcyangruppe des Senföls schliessen lässt, als sie bei den normalen Schwefelcyanverbindungen der Alkoholradicale wahrgenommen wird.«

1) Annalen d. Ch. und Ph. 95, 128.

2) Annalen d. Ch. und Ph. 97, 126.

3) Annalen d. Ch. und Ph. 156, 157.

4) Annalen d. Ch. und Ph. 134, 7.

Schon 7 Jahre früher hatte Hofmann¹⁾ durch Destillation von Diphenylsulfoharnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure einen Körper erhalten, dem die Formel $\text{CNS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zukam. Hofmann erkannte zwar sofort dessen Analogie mit dem Allylsenföf an seinem Verhalten gegen Ammoniak und substituirte Amine und nannte ihn daher das Senföf der Phenylreihe. Er hielt die Verbindung aber doch für einen Aether der Sulfoeyanwasserstoffsäure, denn er sagt: »Diese Entstehungsweise des Sulfoeyanphenyls wird sich eignen zur Darstellung einer grossen Anzahl von durch die Theorie vorgesehenen Verbindungen, welche bis jetzt nicht verwirklicht werden konnten; bekanntlich hat man vergebens versucht, das Sulfoeyanphenyl zu erhalten durch Destillation von benzolsulfosäuren Salzen mit Kaliumsulfocyanür, welche Vorgänge durch die in der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe gewonnenen Resultate gegeben waren.«

Mochte man aber nun betreffs der Constitution aller dieser Verbindungen im Zweifel sein oder nicht, in jedem Falle war es von grossem Werth, zu erfahren, was für Resultate diese Reaktion, welche Hofmann zur Entdeckung der eben besprochenen Phenylverbindung geführt, in der Aethylreihe haben würde. Es stand zu erwarten, dass Versuche in dieser Richtung eine definitive Beantwortung der Frage bringen würden.

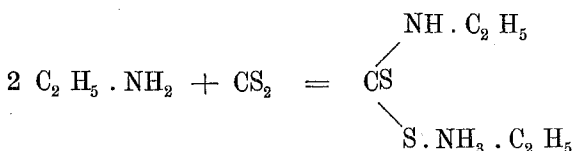
Diese Aufgabe hat denn auch Hofmann²⁾ auf bewunderungswürdige Weise gelöst in seiner klassischen Arbeit, welche er im Jahr 1868 veröffentlichte unter dem

¹⁾ Annales de Ch. et Ph. (3) 54, 200.

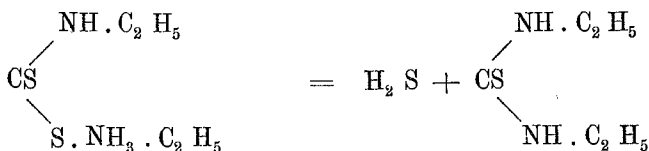
²⁾ Berichte d. d. ch. Ges. 1; 25, 169, 201.

Titel: „Ueber die dem Senfoel entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffaether.“

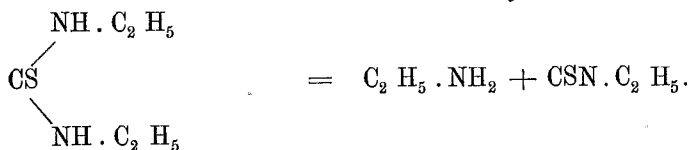
Hofmann erhielt zunächst durch Einwirkung von CS_2 auf Aethylamin das Aethylaminsalz der Aethylsulfoeyancarbinsäure, welches beim Erwärmen unter H_2S Abspaltung in Diaethylsulfoeycarbamid übergeht. Dieses spaltet sich dann unter dem Einfluss von wasserfreier Phosphorsäure in Aethylamin und eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{CNS}$. Der ganze Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Aethylsulfoeycarbinsaures Aethylamin



Diaethylsulfoeycarbamid.



Die so gewonnene Verbindung, welche mit dem längst bekannten Aethylsulfoeyanür die gleiche empirische Formel hat, weicht von diesem in allen Eigenschaften ab, und schliesst sich in seinen Reaktionen und Zersetzungen voll-

kommen an das Allylsenfoel und das entsprechende Derivat der Phenylreihe an.

Hofmann hat desshalb auch für diese Verbindung den Namen Aethylsenfoel eingeführt und es ist seither der Name Senfoel für diesen und alle analog zusammengesetzten Körper im Gebrauch geblieben.

In der fetten sowohl als in der aromatischen Reihe lässt sich diese Bildungsweise der Senfoele zweckmässig modificiren. Indem man das Einwirkungsprodukt von CS_2 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ mit einer Metalllösung versetzt, entsteht ein Metallsalz der Aethylsulfocarbaminsäure und dieses zerfällt, wie Hofmann (l. c.) gezeigt hat, beim Erhitzen in Schwefelmetall und in Senfoel.

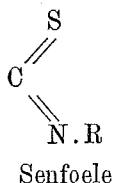
In der aromatischen Reihe wendet man nach Merz und Weith¹⁾ mit viel besserm Erfolg die rauchende Salzsäure statt der Phosphorsäure an.

Hofmann hat von diesen Senfoelen eine Reihe dargestellt und dieselben einem genauen Studium unterworfen, namentlich im Vergleich mit den wirklichen Schwefelcyanwasserstoffaethern, welchen bei dieser Gelegenheit ebenfalls eine gründliche Untersuchung zu Theil wurde.

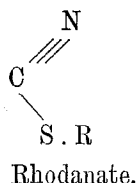
Aus seiner Arbeit geht hervor, dass in der That zwei Reihen isomerer Verbindungen bestehen von der allgemeinen Formel CNS.R , welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass in der einen Reihe das in der obigen Formel durch R bezeichnete Radical vermittelt des Stickstoffs an den Complex CNS gebunden ist (so bei den Senfoelen), währenddem in der andern der Schwefel diese Verbindung vermittelt (Rhodanate). Die allgemeinen

¹⁾ Jahresbericht der Chemie 1869, 639.

Structurformeln für die beiden Reihen drückt Hofmann auf folgende Weise aus:

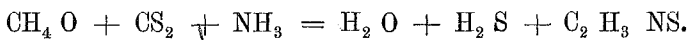


und



Dass diese Formeln der richtige Ausdruck seien für das Lagerungsverhältniss der Atome in den Moleculen beider Verbindungen, muss schon klar werden, wenn wir den synthetischen Aufbau der einen und andern genauer ins Auge fassen. Es sei mir gestattet die Worte Hofmanns anzuführen, in welchen er diesen Beweis für die Methylreihe, als den einfachsten Fall geführt hat. Er sagt:

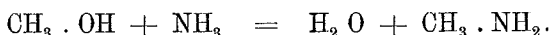
„Beide Körper, das Methylsenfoel und das Schwefelcyanmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Lässt man die Molecule dieser drei Verbindungen unter Ausscheidung von einem Molecul Wasser und einem Molecul Schwefelwasserstoff zusammentreten, so entsteht ein Körper von der Formel $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{NS}$, welche die Zusammensetzung des Methylsenfoels und des Schwefelcyanmethyls ausdrückt“:



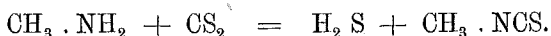
„Die Natur der gebildeten Verbindung muss also von den Bedingungen, unter denen Wassermolecul und Schwe-

felwasserstoffmolecul, man könnte fast sagen, von der Reihenfolge abhängen, in denen sie sich aus dem Atom-complex loslösen.“

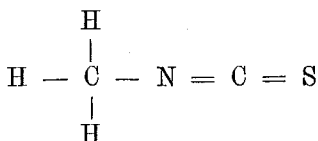
„In einfachster Form gefasst wirkt bei der Bildung des Methylsenfoels zunächst das Ammoniak auf den Methylalkohol; unter Wasserabspaltung bildet sich Methylamin :



„Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaktion das Methylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenfoel erzeugt.“



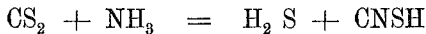
Hiernach müssen wir einsehen, dass, nachdem sich ein Atom Stickstoff mit der Methylgruppe vereinigt hat, bei Hinzutritt des Restes C S'' an den so gebildeten Kern C H₃ . N'' nur eine Verbindung entstehen kann, für welche Hofmann folgende Structurformel gibt :



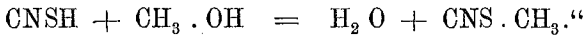
Er fährt dann fort :

„In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reaktionen bei der Bildung des Schwefelcyanmethyly. Hier ist die erste Phase des Processes die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austreten von

Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.

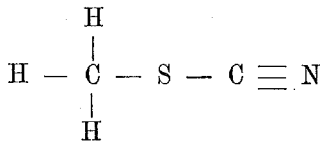


Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanmethyl.



Hofmann sagt nun: „Wenn wir in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an den Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols in Wasser das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen.“

Die Strukturformel der letztern ist dann nach Hofmann:



In Hinsicht auf die Senfoele muss uns diese Deduction unbedingt einleuchten; auf die Rhodanate angewandt, kann sie uns aber nicht in demselben Maasse befriedigen; wir sehen bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl nicht Rhodanat, sondern Senfoel entstehen. Bei der Umsetzung von Halogenverbindungen oder Sulfoensäuren der Alkoholradicale mit Rhodankalium muss der Complex CNS' einen Moment frei werden, wenn er sich von dem Kaliumatom löst um sich mit dem Alkoholradical zu

vereinigen. Dieser Complex an und für sich kann aber, wie wir gesehen haben, auf zwei verschiedene Weisen con-
stituiert gedacht werden:



wie wir ihn in den Rhodanverbindungen annehmen,

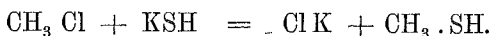


als welcher er in den Senfoelen auftritt.

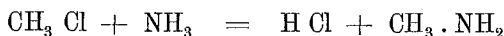
Bei der Wechselwirkung von Jodallyl auf Rhodan-
kalium nun lagert sich die Gruppe $\text{CN S}'$, welcher beim
Austritt aus dem Molecul des Rhodankaliums die erste
der angeführten Formeln zukömmt, im Moment des Frei-
werdens um: eine der drei bis jetzt an das Kohlenstoff-
atom gebunden gewesenen Stickstoffvalenzen löst sich los
um sich an die eine gleichzeitig durch Austritt des Jodes
aus dem Jodallyl frei gewordene Kohlenstoffvalenz zu
knüpfen; die dadurch an dem Kohlenstoffatom der CNS -
gruppe disponibel gewordene Valenz sättigt sich ab mit
der freien Schwefelvalenz, wir erhalten Allylsenfoel.

Wir können aber auch, wenn wir uns die Bildung
der Senfoele nach der obigen Auseinandersetzung, bei
welcher eine solche Umlagerung nicht gedacht werden
kann, noch einmal vergegenwärtigen, leicht eine andere
Auffassungsweise für eine mögliche Bildungsweise von
Sulfoeyanüren gewinnen. Wenn es gelingt, den für jene
gegebenen Vorgang zu befolgen, wenn man, wie dort
den Stickstoff, hier zuerst den Schwefel an das Alkohol-
radical knüpft, und an den fertigen Kern RS' den Cyan-
rest sich anlagern lässt, so ist auch hier eine Umlagerung
ausgeschlossen, es muss ein Rhodanat entstehen.

Um beispielsweise den Vorgang in der Methylreihe zu realisiren, würde man Methylmercaptan (oder ein Mercaptid) erzeugen und auf dieses eine Halogenverbindung des Cyans einwirken lassen. Der Vorgang würde sich dann in seiner einfachsten Form durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



Dieser allgemeinen Betrachtungsweise entspricht in jeder Beziehung die Bildung von Senfoelen durch Einwirkung von Carbonsulfochlorür auf die Amine, welche von Rathke¹⁾ für Anilin und Aethylamin durchgeführt worden ist. Er beschreibt die Reaktion als eine ganz glatte und empfiehlt sie selbst für Vorlesungsversuche. Sie findet ihren Ausdruck für die Methylreihe in folgenden Gleichungen:



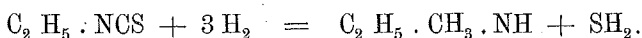
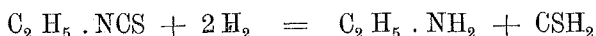
Wenden wir uns nun zu dem zweiten Theil von Hofmanns Arbeit; sehen wir zu, inwiefern er die von ihm den beiden Körperklassen zugeschriebenen Constitutionsformeln in dem chemischen Verhalten der Verbindungen rechtfertigt. Hofmann hat die Vergleichung in der Aethylreihe durchgeführt. Er hebt zunächst das charakteristische Verhalten des Aethylsenföls gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge hervor und giebt an, dass Sulfoeyan-aethyl kaum von Ammoniak angegriffen werde.

¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. 157, 218.

Nach Cahours¹⁾ wirkt Ammoniak ziemlich rasch auf Rhodanmethyl ein; Kremer²⁾ hat das Verhalten von Ammoniak gegen Aethyl- und Amylrhodanür genauer untersucht und gefunden, dass beim Erhitzen eine Einwirkung stattfindet, indem sich unter Abspaltung des Cyanrestes Aethylbisulfid bilde; der Cyanrest setze sich mit Ammoniak um unter Bildung von Cyanammonium, kohleurem Ammon, Harnstoff etc.

In jedem Fall erfolgt die Einwirkung von Ammoniak auf Rhodanaethyl in ganz anderm Sinn als auf Aethylsenföl, welches letzteres, mit Ammoniak in Berührung, ganz analoge Verbindungen eingeht, wie wir sie beim Allylsenfoel kennen gelernt haben.

Durch Wasserstoff im Entstehungszustand, entwickelt aus Zink und Salzsäure wird, nach Hofmann Aethylsenföl auf zweierlei Weise gespalten, von welchen beiden leicht verständlichen Zerlegungen die beiden folgenden Gleichungen Rechenschaft geben:

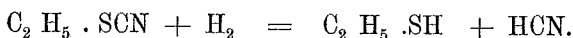


Nach der ersten, der Hauptreaktion bildet sich Aethylamin und Sulfaldehyd, nach der zweiten, untergeordneten, Methylaethylamin und Schwefelwasserstoff. In beiden Fällen findet sich, und das ist bemerkenswerth, in den Spaltungsproducten das Radical Aethyl in Verbindung mit dem Stickstoff der Gruppe CNS.

¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. 61, 99.

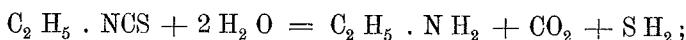
²⁾ J. f. prakt. Ch. 73, 365.

Wirkt Wasserstoff, unter denselben Bedingungen, auf Rhodanaethyl, so findet (neben einer untergeordneten, weitergehenden Zersetzung) folgende Spaltung statt:

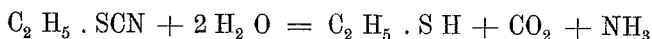


Es entsteht Aethylmercaptan und Blausäure, wir finden das Radical Aethyl mit dem Schwefel der Sulfoeyan-Gruppe verknüpft.

Unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure zerfällt Aethylsenfoel unter Wasseraufnahme in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung:



indess das entsprechende Rhodanür bei gleicher Behandlung sich umsetzt in Mercaptan, Kohlensäure und Ammoniak.



Der Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyan-aethyl, von Muspratt untersucht, wurde schon früher Erwähnung gethan; das Endproduct ist Aethylsulfosäure. Auf Aethylsenfoel wirkend lässt die Salpetersäure das Aethyl mit Stickstoff als Aethylamin austreten, der Rest wird vollständig oxydirt zu Kohlensäure und Schwefelsäure. Im ersten Fall sehen wir wieder Aethyl mit Schwefel austreten, im zweiten mit Stickstoff.

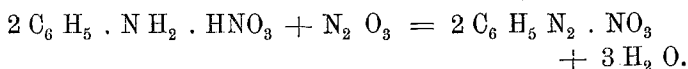
Die angeführten Umsetzungen dürften wohl genügen, um jeden Zweifel an der Constitution der beiden Reihen zu heben.

In der Klasse der Fettkörper waren bis dahin von einem und demselben Radical meist die beiden Isomeren dargestellt; es fehlte noch das Rhodanallyl und es fehlten vollständig die Rhodanverbindungen der aromatischen Radicale.

Beim Beginn der vorliegenden Arbeit hatte ich mir zunächst die Aufgabe gestellt, diese Lücke in der aromatischen Reihe auszufüllen.

Herrn Professor Weith verdanke ich zuvörderst die glückliche Idee, das Diazobenzol als Ausgangsmaterial zu wählen. Es sei mir gestattet in aller Kürze die Entwicklungsgeschichte der Diazoverbindungen zu beleuchten und die Gründe darzuthun, in Folge welcher wir uns berechtigt glauben durften vom Diazobenzol ausgehend das vorgesteckte Ziel zu erreichen.

Die Diazoverbindungen wurden im Jahr 1858 von Griess¹⁾ entdeckt. Sie entstehen im Allgemeinen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoderivate aromatischer Verbindungen. So z. B. wird salpetersaures Diazobenzol gebildet beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Anilin nach der Gleichung:



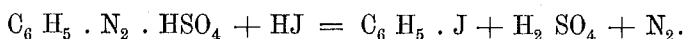
Die Diazoverbindungen sind namentlich dadurch ausgezeichnet, dass sie bei Einwirkung verschiedener Agentien unter Entwicklung von Stickstoff leicht Zersetzungen

¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. 106, 123; 113, 201; 137, 39.

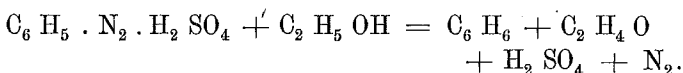
eingehen und dabei zur Bildung von Benzolsubstitutionsprodukten Anlass geben. So z. B. entsteht beim Erhitzen von schwefelsaurem Diazobenzol mit Wasser Phenol, indem Stickstoff und Schwefelsäure frei werden:



Bei Einwirkung von Jodwasserstoff wird Jodbenzol erzeugt:

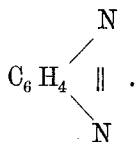


Alkohol gibt 2 Atome Wasserstoff ab, es entsteht Benzol und Aldehyd:



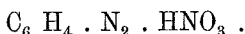
Um die angedeuteten Vorgänge zu erklären sind für die Diazoverbindungen sehr verschiedene Constitutionsformeln aufgestellt worden.

Ursprünglich hatte man mit Peter Griess¹⁾ angenommen, dass jedes der beiden in einem Molecul einer Diazoverbindung enthaltenen Stickstoffatome mit einer Valenz direkt an den Benzolkern gebunden sei. Die beiden andern an jedem Stickstoffatome noch disponibeln Valenzen glichen sich gegenseitig aus. Das freie Diazobenzol hätte hienach die Formel:

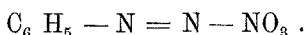


¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. 113, 217.

Die Derivate desselben müssen als Additionsprodukte aufgefasst werden; Diazobenzolnitrat wäre z. B.:



Diese Ansicht wurde aber bald ziemlich allgemein fallen gelassen; die meisten Chemiker schlossen sich vielmehr bis vor kurzer Zeit der folgenden namentlich von Kekulé¹⁾ aufgestellten und vertheidigten Ansicht an: In den Diazoverbindungen ist nur ein Wasserstoffatom des Benzols vertreten durch eine Stickstoffvalenz; die beiden andern Valenzen dieses Stickstoffatoms sind gebunden an 2 Valenzen des zweiten Stickstoffatoms, welches letzteres dann noch eine verfügbare Valenz besitzt. Diese ist in den Verbindungen des Diazobenzols gebunden an die Valenz eines einwerthigen Radicals. Dem Diazobenzolnitrat würde dann folgende Formel zukommen:



Mit der Existenz von freiem Diazobenzol würde sich diese Formel nicht wohl in Einklang bringen lassen, allein die sehr unbeständige Verbindung, welche Griess für freies Diazobenzol gehalten hat, scheint nicht dieses, sondern wahrscheinlich ein Hydrat vielleicht von der Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ zu sein.

Für die Begründung seiner Ansicht führt Kekulé beispielweise Folgendes an:

Wenn, wie Griess annimmt, in dem schwefelsauren Diazobenzol 2 Wasserstoffatome des Kerns durch 2 Stickstoffvalenzen vertreten sind und an die, übrigens unter

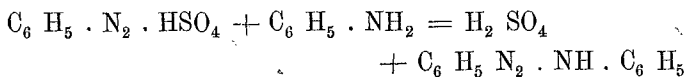
¹⁾ Kekulé, Lehrbuch d. org. Ch. II. 717 ff.

sich gesättigten Stickstoffatome ein Molecul Schwefelsäure angelagert sich vorfindet, so findet die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf diese Verbindung in der Weise statt, dass nach dem Freiwerden der Schwefelsäure und dem Austritt der beiden Stickstoffatome die beiden hiedurch disponibel gewordenen Valenzen im Benzolkern durch die beiden das Jodwasserstoffmolecul zusammensetzenden Atome ausgeglichen werden.

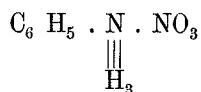
Nach Kekulé ist in dem schwefelsauren Diazobenzol der Rest $C_6 H_5 N . N'$ verbunden mit dem Schwefelsäurerest $SO_4 H$. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure verbindet sich der Wasserstoff derselben [mit HSO_4 zu Schwefelsäure und nur das Jodatome tritt für Stickstoff in den Benzolkern ein.

Lassen wir nun statt Jodwasserstoff Jodmethyl mit schwefelsaurem Diazobenzol sich umsetzen, so müsste man, ist Griess' Ansicht die richtige, erwarten, dass die beiden Componenten des Jodmethyls an Stelle der austretenden Stickstoffatome treten würden, um Jodtoluol zu liefern. In der That tritt aber nur Jod ein, währenddem die Methylgruppe sich mit dem Rest HSO_4 zu Methylschwefelsäure vereinigt; was vollkommen der Ansicht von Kekulé entspricht.

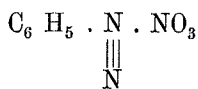
Diazoamidobenzol, welches sich nach Griess bildet bei Einwirkung von Anilin auf salpetersaures Diazobenzol, entsteht nach Kekulé dadurch, dass ein Wasserstoffatom des Anilins sich mit dem Säurerest zu Salpetersäure verbindet, während der Rest $C_6 H_5 NH$ sich mit der frei gewordenen Stickstoffvalenz vereinigt:



In neuerer Zeit haben Strecker ¹⁾ und Erlenmeyer ²⁾ folgende Ansicht über die Constitution der Diazoverbindungen ausgesprochen: Sie betrachten dieselben als Ammoniumverbindungen, deren Salze sich dadurch von denjenigen der primären Aminbasen ableiten, dass in diesen die 3 an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch ein zweites Stickstoffatom ersetzt sind. Erlenmeyer stellt z. B. die Formel des salpetersauren Anilins in folgender Weise neben diejenige des Diazobenzolnitrates:



salpetersaures Anilin



salpetersaures Diazobenzol

Nach dieser Formel würde bei der Bildung des salpetersauren Diazobenzols aus dem entsprechenden Anilinsalz der Phenylrest sowohl als der Säurerest mit dem Stickstoffatome in Verbindung bleiben; nur die 3 im Anilinsalz an den Stickstoff gebunden gewesenen Wasserstoffatome würden sich gegen ein zweites Stickstoffatom vertauschen. Der Austritt von Stickstoff bei den Umsetzungen der Diazoverbindungen scheint mir hier noch leichter verständlich als nach der Kekulé'schen Ansicht. Die Einwirkung von Wasser, Jodwasserstoffsäure etc. auf Diazobenzolverbindungen wird durch obige Formel mindestens ebenso leicht erklärt als durch die Kekulé'sche.

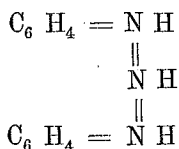
Vor Kurzem ist Peter Griess ³⁾ mit einer neuen Ansicht über die Constitution der Diazoverbindungen aufge-

¹⁾ Berl. Ber. IV 786.

²⁾ ibid. VII 1110.

³⁾ Berl. Ber. VII. 1618.

treten. Er hat Bromanilin auf salpetersaures Diazobenzol einerseits und Anilin auf salpetersaures Diazobrombenzol andererseits einwirken lassen und gefunden, dass die entstehenden Produkte identisch sind. Nach der Anschauung von Kekulé und derjenigen von Strecker und Erlenmeyer können sie dies nicht sein. Um diese Identität zu erklären stellt nun Griess für Diazoamidobenzol folgende Formel auf:

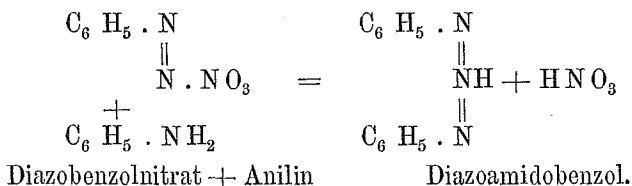


Seine anfängliche Ansicht über die Verbindungen des Diazobenzols hat er bei dieser Gelegenheit dahin modificirt, dass er jetzt ebenfalls annimmt, es sei nur ein Stickstoffatom mit dem Benzolkern direkt verknüpft, aber mit 2 Valenzen; er gibt dem salpetersauren Diazobenzol die Formel:

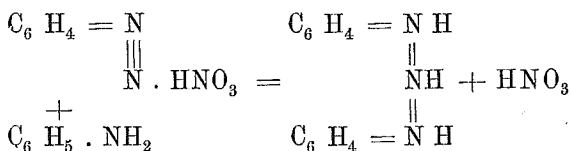


Würde man die von Griess für Diazoamidobenzol aufgestellte Formel dahin modificiren, dass man die beiden mit den Benzolkernen verbundenen Stickstoffatome nur dreiwertig wirkend annimmt, und den beiden an sie gebundenen Wasserstoffatomen ihren Platz in den betreffenden Benzolkernen anweist, so würde eine Formel hervorgehen, nach welcher Diazobenzol-Amidobrombenzol und Diazobrombenzol-Amidobenzol identisch wären, ohne dass die Bildung von Diazoamidobenzol schwieriger zu erklären wäre nach der Kekulé'schen als nach der Griess'schen Formel für Diazobenzol.

Nach Kekulé's Ansicht über Diazobenzol würde alsdann der Bildung folgende Gleichung entsprechen:



Nach Griess ist sie:

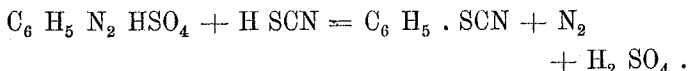


Endlich haben kürzlich A. Baeyer und C. Jaeger¹⁾ auf Grund von Untersuchungen über die Einwirkung von Diaminen der Fettreihe auf Diazobenzolnitrat, wobei sie Verbindungen erhielten, welche dem Diazoamidobenzol an die Seite zu stellen sind, die Entscheidung der Frage über die Constitution des letztern im Kekulé'schen Sinne sehr wahrscheinlich gemacht.

Fassen wir, ganz abgesehen davon, welche von den aufgestellten Constitutionsformeln des Diazobenzols die richtige sei, nochmals die anfangs gegebenen Beispiele für dessen Umsetzungen ins Auge, so muss es, namentlich der Analogie mit der Wechselwirkung zwischen schwefelsaurem Diazobenzol und Jodwasserstoffsäure nach, wahrscheinlich erscheinen, dass freie Rhodanwasserstoffsäure und

¹⁾ Berl. Ber. VIII. 148.

schwefelsaures Diazobenzol nach folgender Gleichung aufeinander einwirken würden :



Ich werde zeigen, in wie weit es mir gelungen ist, den durch diese Gleichung ausgedrückten Vorgang zu realisiren.

Sulfoeyanphenyl.

1. Darstellung von Sulfoeyanphenyl aus Diazobenzolsulfat und Rhodanwasserstoffsäure.

Bei der Darstellung von schwefelsaurem Diazobenzol wurden genau die Angaben von Griess (l. c.) befolgt: In einen Brei von salpetersaurem Anilin und Wasser wurde salpetrige Säure eingeleitet. Die Einleitung wurde jeweilen noch kurze Zeit fortgesetzt, nachdem die Krystalle von Anilinnitrat verschwunden waren. Es ist nach meiner Erfahrung nicht nothwendig, mit Kalihydrat auf noch vorhandenes Anilin zu prüfen, welche Reaktion ohnedies nicht mit Sicherheit zu erkennen ist, da das salpetersaure Diazobenzol mit Kalihydrat sich sofort zersetzt. Die erhaltene Lösung wurde mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Alkohol und Aether vermischt und die letztere Operation mit der ausgeschiedenen wässrigen Lösung des schwefelsauren Diazobenzols nochmals wiederholt, um eine grössere Concentration zu erzielen. Die Rhodanwasserstoffsäure wurde zuerst gewonnen durch Zersetzen von Rhodanbarium mit Schwefelsäure. Die Trennung von dem schwefelsauren Baryt ist indessen lästig, wenn man Verlust und Verdünnung vermeiden will. Bei Wiederholung wandte ich desshalb statt des Rhodanba-

riums das Kaliumsalz an; es bleibt alsdann der Lösung noch schwefelsaures Kali beigemengt (der grösste Theil scheidet sich ab), welches aber nicht nachtheilig wirkt.

Die Lösungen wurden vermischt, worauf allmälige Stickstoffentwicklung eintrat. Die Masse blieb einen Tag lang sich selbst überlassen und wurde schliesslich auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; die Gasentwicklung nahm zu, und auf dem Boden des Gefässes schied sich ein schweres Oel ab. Dieses wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ein gelblich gefärbtes Liquidum über, im Destillirgefäss blieb eine harzige Masse zurück. Das oelige Destillat wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um beigemengtes Phenol zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die unter 200° siedenden Antheile, welche kaum einen constanten Siedepunkt wahrnehmen liessen, wurden nicht genauer untersucht; es war unter Andern Phenol und Phenylmercaptan darin enthalten. Ein grosser Theil destillirte zwischen $220-240$, gegen 300° ging noch wesentlich Phenylsulfid und Phenylbisulfid über. Aus der mittlern Fraktion wurde durch wiederholtes Rectificiren ein nur noch schwach gelb gefärbtes Liquidum erhalten, das den Siedepunkt 227° zeigte und sich als fast reines Sulfoeyanphenyl erwies. Beim Destilliren des unreinen Produktes zersetzt sich ein Theil unter Entwicklung von Blausäure. Es stimmte in seinen physikalischen Eigenschaften und in seinem chemischen Verhalten völlig überein mit dem nach einer zweiten Methode erhaltenen. Die Ausbeute an reinem Rhodanphenyl, welche immerhin sehr gering war, dürfte sich wohl vergrössern lassen durch Anwendung von festem

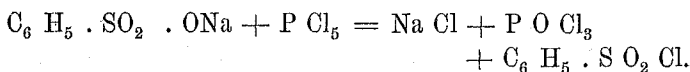
Diazobenzolsulfat statt der Lösung und durch stärkere Concentration der Rhodanwasserstoffsäure. Ich beabsichtige die Versuche zu wiederholen, da sich diese Methode zur Darstellung von Toluylrhodanür besser eignen dürfte als die sogleich zu beschreibende.

2. *Darstellung von Sulfoeyanphenyl durch Einwirkung von Chlorcyan auf Bleiphenylmercaptid.*

In der Einleitung habe ich darauf hingewiesen, dass man zu dem Sulfoeyanür eines Radicals gelangen müsse, wenn man eine Schwefelverbindung desselben erzeuge und an den Schwefel die Cyangruppe sich anlagern lasse. Ich hoffte in dieser Weise Rhodanphenyl zu gewinnen nach folgender Gleichung:



Das für den Versuch erforderliche Phenylsulfhydrat wurde dargestellt nach der von Vogt¹⁾ angegebenen, von Otto²⁾ genauer beschriebenen Methode: Benzolsulfosaures Natron wurde mit der äquivalenten Menge fünffach Chlorphosphor vermischt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, gewaschen und das erhaltene Benzolsulfochlorür durch allmähliges Eintragen in eine stark Wasserstoff entwickelnde Mischung von Zinn und Salzsäure reducirt. Der Bildung des Mercaptans entsprechen folgende Gleichungen:

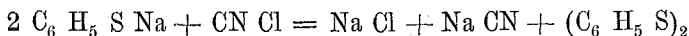


¹⁾ Annalen CXIX. 144.

²⁾ ibid. CXLIII. 211.

Das Sulphydrat wurde dem Gemisch durch Destillation mit den Wasserdämpfen entzogen, von Wasser getrennt, getrocknet, hierauf in Aether gelöst, und in die Lösung während längerer Zeit ein Strom von trockenem Chlorcyangas eingeleitet. Das letztere wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in wässrige Blausäure; eine lange Schicht von Antimon befreite das aus der wässrigen Lösung durch gelindes Erwärmen ausgetriebene Gas von Chlor und eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre von mitgerissener Feuchtigkeit. Der Versuch war indessen erfolglos: Nach dem Verdunsten der aetherischen Lösung blieb Sulphydrat, durch den Sauerstoff der Luft theilweise zu Bisulfid oxydirt, zurück.

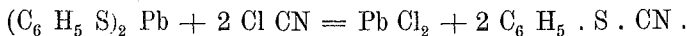
Ich hoffte nun eine Einwirkung zu erzielen dadurch, dass ich ein Metallsalz des Phenylmercaptans in Anwendung brachte. Es musste dazu ein Metall gewählt werden, welches keine grosse Tendenz besitzt, eine Cyanverbindung einzugehen. C. Clemm¹⁾ hat z. B. gezeigt, dass Chlorcyan auf Natriumphenylmercaptid so einwirkt, dass sich Chlornatrium, Cyannatrium und Phenylbisulfid bildet, im Sinne folgender Gleichung:



Ich wählte das Bleisalz, welches gewonnen wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenylsulphydrat und der berechneten Menge Bleiacetat. Das reine, trockene Salz wurde fein zerrieben, und, in Alkohol suspendirt, der Einwirkung von Chlorcyan ausgesetzt. Das Gas wurde unter Erwärmen absorbirt und nach kurzer

¹⁾ J. pr. Ch. (2) 1, 147.

Zeit war die Farbe der festen Masse von rein gelb in weiss übergegangen. Die alkoholische Lösung wurde durch Filtriren und Auspressen der Masse von dieser getrennt. Beim Vermischen mit Wasser schied sich daraus ein schweres schwach gelblich gefärbtes Liquidum ab; die geringe Menge, welche noch gelöst war, wurde der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen. Der weisse Rückstand bestand aus reinem Chlorblei und die gewonnene Flüssigkeit war beinah reines Sulfoeyanphenyl. Nach zweimaligem Fractioniren wurde der grösste Theil als ein farbloses, unzersetzt zwischen 226 bis 227° (uncorrigirt) siedendes Liquidum erhalten. Bei der Destillation des Rohproduktes wird immer ein ganz geringer Theil zersetzt, wobei, wie oben, Blausäure auftritt, nur in viel geringerer Menge. Die Ausbeute an Rhodanphenyl entspricht fast der theoretischen. Die Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:



Das Rhodanphenyl stellt eine farblose Flüssigkeit dar von eigenthümlichem, intensivem Geruch. Es siedet corrigirt bei 231°C bei einem Barometerstand von 705^{mm} 1), sein specifisches Gewicht bei 17½° C = 1,155; auf die Haut gebracht, verursacht es einen brennenden Schmerz.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

1) 0,1225 Gramm gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,2792 Gr. C O₂ und 0,0421 Gr. H₂ O.

1) Das Thermometer zeigte in dem Dampf von siedendem Naphtalin bei dem angegebenen Druck 216°.

2) 0,3239 Gramm gaben 0,5626 Gr. Ba S O₄.

3) 0,2264 Gramm, mit Natronkalk geglüht, gaben 0,1705 Gr. Pt, entsprechend 0,0241 Gr. N.

Theorie		Gefunden		
		1	2	3
C ₇ = 84	62,22	62,23	—	—
H ₅ = 5	3,70	3,82	—	—
S = 32	23,71	—	23,85	—
N = 14	10,37	—	—	10,66
<hr/>				
C ₇ H ₅ NS = 135	100,00			

In seiner empirischen Formel mit dem Phenylsenfoel übereinstimmend, zeigt das Rhodanphenyl in seinen physikalischen Eigenschaften so grosse Unterschiede von jenem, dass, wenn auch die Bildungsweise nicht für die Constitution beweisend wäre, man doch nicht im Zweifel sein könnte, dass man es mit dem isomeren Sulfoeyanür zu thun hat.

Um übrigens die Constitution unzweifelhaft festzustellen, wurden verschiedene, den von Hofmann für die Rhodanate der Fettreihe angestellten analoge Zersetzungen vorgenommen.

Zersetzung durch Kaliumsulphydrat.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kaliumsulphydrat und Rhodanphenyl verschwindet sofort der charakteristische Geruch des letztern, um dem bekannten des Phenylmercaptans Platz zu machen. Auf Zusatz von Wasser fällt dieses heraus; die Lösung enthält Rhodankalium, welches durch die blutrothe Färbung, die nach Zusatz von Salzsäure mit Eisenchlorid entstand, leicht erkannt wurde.

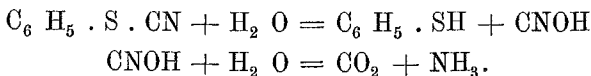
Das Phenylsulphydrat wurde charakterisirt durch die Niederschläge, die seine Lösung mit Sublimat und Bleiacetat gab, von welchen der letztere zum Ueberfluss analysirt wurde. 0,1905 Gramm des Bleisalzes lieferten 0,1357 Gr. Pb S O_4 , entsprechend 48,66% Pb; Bleiphenylmercaptid verlangt 48,70%. Es war also der durch folgende Gleichung ausgedrückte Process vor sich gegangen:



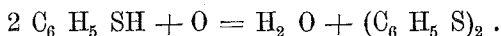
Dass die Umsetzung eine glatte ist, beweist folgender Versuch: 0,2018 Gramm Sulfoeyanphenyl wurden mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtrirt und der Gehalt an Rhodanammonium im Filtrat mittelst einer Silberlösung von bekanntem Gehalt titirt; aus der gefundenen Menge berechnete sich ein Stickstoffgehalt von 0,02049 Gr. entsprechend 10,15%; gegenüber 10,37%, welche die Theorie verlangt.

Zersetzung durch Salzsäure.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° erhitzt wird Rhodanphenyl gespalten in Phenylsulphydrat, Kohlensäure und Ammoniak. Man hat sich, wie Hofmann bei Gelegenheit derselben Zersetzung des Rhodanaethyls sagt, zu denken, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft: Zuerst wird nur ein Molecul Wasser aufgenommen, es bildet sich Sulphydrat und Cyansäure, welche letztere durch ein zweites Molecul Wasser weiter in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird:



Die Spaltung verläuft, genau und ohne Nebenprodukte in diesem Sinne, wenn man die Luft abschliesst dadurch, dass man die Röhre vor dem Zuschmelzen mit Salzsäuregas füllt. Geschieht dies nicht, so genügt der Sauerstoff der in der Röhre eingeschlossenen Luft, um das zunächst entstehende Mercaptan in Bisulfid überzuführen:



Das in der salzsauren Lösung schwimmende Oel besass alle Eigenschaften von Phenylsulphydrat; das in einem Fall entstandene Phenylbisulfid zeigte den Schmelzpunkt 60—61°. Die Kohlensäure wurde durch die Trübung von Kalkwasser nachgewiesen, Ammoniak wurde nicht nur qualitativ, durch Geruch, Bläuung von Kupfervitriolpapier etc. constatirt, sondern auch quantitativ durch Ueberführen in Platinsalmiak bestimmt: 0,1655 Gramm Phenylsulfoeyanür gaben 0,1258 Gramm Platin, entsprechend 0,0178 Gr. oder 10,75% Stickstoff (Theorie 10,37%).

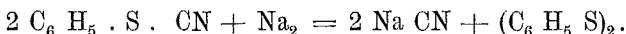
Phenylsenfoel spaltet sich bekanntlich bei gleicher Behandlung in Anilinchlorhydrat, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Zersetzung durch Natriumamalgam.

Hofmann¹⁾ gibt an, dass Rhodanaethyl durch metallisches Natrium glatt zerlegt werde in Cyannatrium und zweifach Schwefelaethyl. Da aber die Alkalimetalle bekanntlich in Berührung mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen stets Cyannatrium liefern, so hielt ich es für vortheilhafter, zur bessern Unterscheidung von Phenyl-

¹⁾ Berl. Ber. I, 184.

senfoel, das Natrium durch Quecksilber zu verdünnen. Phenylsenfoel kann mit Natriumamalgam stark erhitzt werden, ohne einzuwirken; Rhodanphenyl wird dadurch schon im Wasserbad in dem von Hofmann für Zerlegung von Rhodanaethyl durch Natrium angedeuteten Sinn gespalten nach der Gleichung:



Cyannatrium wurde constatirt durch die Berlinerblau-reaktion; Phenylbisulfid kristallisirte aus dem alkoholischen Auszug der Reaktionsmasse sofort rein heraus; es hatte den richtigen Schmelzpunkt und eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat: 0,1413 Gramm gaben 0,3043 Gr. BaSO_4 , entsprechend 29,57% S. Die Formel verlangt 29,36%.

Sulfoeyannaphtyl.

Da die Sulfosäuren des Naphtalins ohne grosse Schwierigkeit rein zu erhalten sind, so versuchte ich nach der zweiten von den für Rhodanphenyl besprochenen Darstellungsweisen zu einem Rhodanat des Naphtalins zu gelangen.

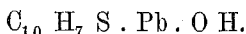
Ich ging von der β Naphtalinsulfosäure aus, welche nach Merz und Weith¹⁾ fast ausschliesslich entsteht, wenn Naphtalin bei 160—170° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Von der verhältnissmässig geringen Menge nebenbei gebildeter α Säure wurde sie auf bekannte Weise getrennt durch Ueberführen in das Kalksalz. Aus der hieraus durch Zersetzen mit Soda erhalte-

¹⁾ Berl. Ber. III; 195, 245.

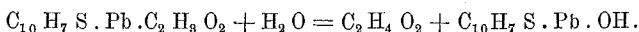
nen Natriumverbindung wurde mittelst fünffach Chlorphosphor das β Naphtalinsulfochlorür dargestellt. Dieses, aus alkoholfreiem Aether umkristallisirt, zeigte den von Maikopar ¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 76°. Es wurde hierauf nach und nach in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen und, nachdem die Reduktion beendet und alles Sulfochlorür in Mercaptan übergeführt schien ein Dampfstrom durchgeleitet, um das Sulphydrat mit den Wasserdämpfen überzudestilliren. Aber auch nach mehrstündigem Erhitzen hatten sich in der Vorlage nur ganz geringe Mengen von kleinen Kristallschuppen angesammelt. Ich extrahirte demnach die in der Zinnchloridlösung zurückgebliebene feste Masse mit siedendem Alkohol, worin sich indessen ein Theil nur schwer löste, um sich sofort wieder kristallinisch auszuscheiden. Die alkoholische Lösung enthielt β Naphtylmercaptan und gab auf Zusatz einer alkoholischen Bleiacetatlösung sofort einen gelben Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol und hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Eine damit vorgenommene Bleibestimmung stimmte nicht, wie ich erwartet, zu der Formel $(C_{10} H_7 S)_2 Pb$. Da ich die Menge des in dem Alkohol aufgelöst gewesenen Sulphydrates nicht kannte und überschätzt haben mochte, hatte ich zur Fällung einen grossen Ueberschuss von Bleiacetat angewandt und vermuthete, dass vielleicht nur ein Essigsäurerest des letztern durch den Rest $C_{10} H_7 S'$ ersetzt worden sein möchte und die ausgeschiedene Verbindung nach der Formel $C_{10} H_7 S . Pb . C_2 H_3 O_2$ zusammengesetzt sei. Der

¹⁾ Zeitschrift f. Ch.; 1869, 710. Jahresber. 1869, 480.

Bleigehalt war auch hiefür zu hoch; er näherte sich vielmehr demjenigen eines Salzes von der Formel:



Ich erklärte mir dies dadurch, dass der eine Essigsäurerest beim Waschen mit heissem Wasser herausgenommen wurde, um dem Wasserrest Platz zu machen, nach folgender Gleichung:



In der That wurde durch fortgesetztes Kochen mit Wasser Essigsäure aus dem Bleisalz in Freiheit gesetzt, welche leicht durch den Geruch wahrgenommen werden konnte und eine Bleibestimmung der so erhaltenen Verbindung gab jetzt einen zu der letzten Formel stimmenden Werth:

0,4590 Gr. der Bleiverbindung lieferten 0,358 Gr. $Pb S O_4$, entsprechend 53,30% Pb; die Formel verlangt 54,05%.

Ich stellte nun noch folgende Versuche an:

1) Eine abgewogene Menge Naphtylsulphydrat wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Bleiacetat gefällt (so dass auf 1 Mol. des Sulphydrates etwas mehr als 1 Mol. Bleiacetat kam). Der entstehende hellgelbe Niederschlag, mit kaltem Alkohol gewaschen, ergab einen zu der Formel $C_{10} H_7 S . Pb . C_2 H_3 O_2$ stimmenden Bleigehalt:

0,2068 Gr. der Verbindung gaben 0,1472 $Pb S O_4$, entsprechend 48,62% Pb; die Theorie erfordert 48,70%.

2) Alkoholische Bleiacetatlösung wurde in dem Verhältniss zu Naphtylsulphydratlösung gesetzt, dass auf

1 Mol. Bleiacetat mindestens 2 Mol. Sulfhydrat kamen. Der entstehende, etwas dunkler als der vorige gefärbte Niederschlag hatte die Zusammensetzung des normalen Bleinaphtylmercaptids:

0,2118 Gr. Bleinaphtylmercaptid gaben 0,1214 Gr. Pb S O_4 , entsprechend 39,15% Pb; aus der Formel berechnen sich 39,43%.

Das β Naphtylsulfhydrat kristallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Schuppen; es schmilzt bei 75° und ist unzerstört destillirbar. Es besitzt einen widerlichen, jedoch nicht sehr intensiven Geruch. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst.

Maikopar (l. c.) beschreibt das β Naphtylmercaptan als bei 136° schmelzende Blättchen. Offenbar hat er es mit dem Bisulfid verwechselt. Wenn die Reduction des Sulfochlorürs nicht sehr energisch vor sich geht, bleibt sie leicht beim Bisulfid stehen und dieses ist nur schwierig zu Mercaptan zu reduciren. Die in Alkohol schwer löslichen Antheile der Reductionsmasse, von denen oben die Rede war, bestanden aus β Naphtylbisulfid. Es ist in Aether leichter löslich als in Alkohol; von Terpentinoel wird es sehr leicht aufgenommen; aus einer Mischung von Alkohol und Terpentinoel kristallisirt es in büschlig gruppirten Nadeln, welche bei 132° schmelzen.

Naphtylsulfhydrat wurde mit folgenden Resultaten analysirt:

1. 0,212 Gr. gaben bei der Verbrennung 0,5852 Gr. CO_2 und 0,1054 Gr. H_2O
2. 0,203 Gr. lieferten 0,2913 Gr. Ba SO_4 .

Berechnet			Gefunden	
			1	2
C ₁₀	120	75	75,28	—
H ₈	8	5	5,47	—
S	32	20	—	19,71
<hr/>				
C ₁₀ H ₈ S	160	100		

Das analysirte Praeparat hatte eine Spur Naphtalin enthalten.

Darstellung des Sulfoeyanürs.

Chlorcyan wirkt auf die Bleiverbindungen des β Naphtylsulphydrats unter den beim Rhodanphenyl angegebenen Bedingungen ebenso rasch ein, wie auf Bleiphenylmercaptid, so dass die Gruppe C₁₀ H₇ S' austritt, um sich mit CN des Chloreycans zu verbinden, wogegen Chlor an ihre Stelle tritt; das normale Salz würde sich z. B. nach folgender Gleichung umsetzen:



In der Voraussetzung, das β Naphtylsulfoeyanür müsste ein fester Körper sein, dampfte ich die vom Chlorblei getrennte alkoholische Lösung desselben ein, um es womöglich kristallisirt zu erhalten. Beim Erkalten scheidet sich indessen ein Oel ab, welches, mit Alkohol in Berührung gelassen, Tage lang flüssig bleibt. Auf Zusatz von Wasser erstarrt es, jedoch auch erst nach einiger Zeit, zu einer wachsähnlichen Masse. Auch aus Aether, in welchem das Rhodanat äusserst leicht löslich ist, kann es nicht kristallisirt erhalten werden, sondern scheidet sich nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers als Flüssigkeit ab.

Am schönsten und in reinem Zustande erhält man die Verbindung, wenn man die verdünnte alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt. Sie scheidet sich sofort aus, jedoch in so fein zertheiltem Zustande, dass die ganze Masse durchs Filter geht. Nach 24stündigem Stehen ist sie indess so cohärent geworden, dass sie ohne wesentlichen Verlust auf einem Filter gesammelt werden kann. Das Sulfoeyanür stellt alsdann eine lockere, glänzende, schneeweisse Masse dar. Es ist geruchlos, schmilzt bei 35° und kann, einmal geschmolzen und sich selbst überlassen, mehrere Tage flüssig bleiben. Es ist nicht destillirbar.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0,1847 Gr. gaben bei der Verbrennung 0,4770 Gr. $C O_2$, wozu noch kommen 0,0014 Gr. im Schiffchen zurückgebliebene unverbrannte Kohle, und 0,0633 Gr. $H_2 O$.

2) 0,2099 Gr. gaben 0,5463 Gr. CO_2 nebst 0,0005 Gr. Kohle aus dem Schiffchen und 0,0726 Gr. $H_2 O$.

3) 0,1710 Gr. lieferten 0,2164 Gr. $BaSO_4$.

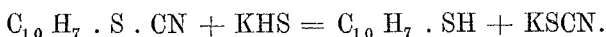
4) 0,1935 Gramm, mit Natronkalk geglüht, gaben 0,2372 Gr. Platinsalmiak und 0,1028 Gr. Pt; aus letzterem berechnen sich 0,01445 Gr. N.

Berechnet		Gefunden				
		1	2	3	4	
C_{11}	= 132	71,35	71,19	71,18	—	—
H_7	= 7	3,78	3,81	3,84	—	—
S	= 32	17,30	—	—	17,38	—
N	= 14	7,57				7,47
<hr/>						
$C_{11} H_7 S N$	= 185	100,00				

Die Zersetzungen des Sulfoeyannaphtyls sind genau den für das Rhodanphenyl beschriebenen analog.

Zersetzung durch Kaliumsulfhydrat.

Naphtylsulfoeyanür und Kaliumsulfhydrat setzen sich in alkoholischer Lösung sofort um zu Naphtylmercaptan und Rhodankalium nach der Gleichung:



Das Naphtylsulfhydrat fällt auf Zusatz von Wasser und Salzsäure in Flocken heraus, es zeigt den eigenthümlichen Geruch und den Schmelzpunkt des Mercaptans (75°) und wird durch Bleiacetat als Mercaptid gefällt.

Die Lösung, mit Salzsäure angesäuert, gibt mit Eisenoxydsalzen die bekannte Rhodanreaktion.

Zersetzung durch Salzsäure.

Im zugeschmolzenen Rohr bei 200° dem Einfluss von concentrirter Salzsäure ausgesetzt, nimmt 1 Mol. Rhodanaphtyl 2 Mol. Wasser auf und liefert Sulfhydrat, Kohlensäure und Ammoniak:



wobei man sich, wie bei Rhodanphenyl, den Process in 2 Stadien verlaufend zu denken hat.

Die Umsetzungsprodukte wurden auf bekannte Weise nachgewiesen; das Naphtylsulfhydrat zeigte den Schmelzpunkt gewöhnlich etwas zu hoch in Folge von beigemengtem Bisulfid. Ammoniak wurde quantitativ festgestellt:

0,2031 Gr. Rhodanür gaben 0,1143 Gr. Pt, entsprechend 0,0161 Gr. oder 7,96% N (Theorie 7,57%).

Zersetzung durch Natriumamalgam.

Mit 3procentigem Natriumamalgam gemischt und auf 150—160° erhitzt, spaltet sich Rhodannaphtyl glatt in Bisulfid und Cyannatrium:



Der wässrige Auszug der Reaktionsmasse gab mit Eisenoxydul-Oxydsalz und nachherigem Ansäuern einen Niederschlag von Berlinerblau.

Der Rückstand, mit einem Gemisch von Alkohol und Terpentinoel behandelt, liess beim Erkalten die bei 132° schmelzenden kleinen Nadeln von Naphtylbisulfid herauskristallisiren.

0,1251 Gr. Bisulfid gaben 0,1848 Gr. Ba SO₄, entspr. 20,29% S; (C₁₀ H₇ S)₂ verlangt 20,13%.

Die bis dahin beschriebenen Versuche dürften wohl genügen, um die Aufgabe, die ich mir zunächst gestellt hatte, als gelöst erscheinen zu lassen, nachdem die Existenz der wahren Rhodanabkömmlinge von zwei der wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe bewiesen ist; denn es ist nicht daran zu zweifeln, dass jetzt ohne Schwierigkeit noch weitere aromatische Rhodanate sich werden erzeugen lassen.

Alsdann fehlt in der Reihe der Rhodanate nur noch das dem Senfoel par excellence isomere Allylsulfoeyanür, dessen Darstellung Schwierigkeiten ganz eigener Art in den Weg getreten sind. Ich zog, um die Reihe womög-

lich auszufüllen, nur noch das Allylrhodanür in meine Arbeit mit hinein.

Sulfocyanallyl.

Da das Radical Allyl mit einer so grossen Affinität zu Stickstoff begabt ist, dass es, selbst die freie Schwefelvalenz in der Sulfocyangruppe verschmähend, den Stickstoff dieser Gruppe veranlasst, sich theilweise von dem Kohlenstoff loszulösen, um sich mit ihm zu vereinigen, so konnte, wenn das Sulfocyanallyl überhaupt existenzfähig war, kaum ein anderer Weg gedacht werden, um zu dieser Verbindung zu gelangen, als der zweite von mir in der aromatischen Reihe eingeschlagene. Es durfte der Allylgruppe nicht die Wahl gelassen werden zwischen Schwefel und Stickstoff, sondern der Schwefel musste erst allein geboten werden. Ich ging also von dem Allylmercaptan aus.

Darstellung des Bleiallylmercaptids.

Die einzige Notiz, welche sich über Allylsulphydrat vorfindet, stammt von Cahours und Hofmann¹⁾. Diese Forscher geben an, dass man bei Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumsulfhydrat ein leicht bewegliches Oel erhalte, welches bei 90° siede und reines Allylmercaptan sei.

Ich war nach Kräften bemüht, diese spärliche Vorschrift möglichst genau zu befolgen, fand aber, dass die Reaction nicht so glatt und einfach ist. Ich liess Jodallyl tropfenweise in eine alkoholische Lösung von überschüssigem Kaliumsulfhydrat einfallen, versetzte mit Wasser,

¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. CII. 292.

hob das oben ausgeschiedene hell gelb gefärbte Oel ab, trocknete es und unterwarf es der fractionirten Destillation. Die Flüssigkeit begann schon bei 68° zu sieden, und es ging ein nicht unbeträchtlicher Theil bis 80° über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch bis gegen 100° , hierauf langsamer bis 120° und endlich bis auf 150° . Bei 90° konnte ich keinen constanten Siedepunkt wahrnehmen. Ich versuchte die zwischen $68-80^{\circ}$ übergegangenen Antheile mehrmals zu rectificiren; hiebei ging der Siedepunkt immer mehr in die Höhe und stieg bei der 4. Fractionirung plötzlich bis über 200° . Es hatte eine Umwandlung des ursprünglichen Productes statt gehabt, die ich aber nicht näher verfolgen konnte, da es mir hauptsächlich um das Bleisalz des Mercaptans zu thun war. Ich hoffte, am schnellsten und sichersten, und mit dem geringsten Verlust an Material dazu zu gelangen dadurch, dass ich aus dem Rohproduct, wie es durch die Wechselwirkung von Jodallyl und Kaliumsulfhydrat entsteht, nachdem dasselbe einmal mit dem Wasserdämpfen destillirt worden, mittelst Bleiacetat das Allylsulfhydrat an Blei gebunden herausfällte. Ich erhielt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der beiden Ingredientien, wenn ein Ueberschuss von Bleiacetat vermieden wurde, einen rein gelben, aus glänzenden Schuppen bestehenden Niederschlag, welcher auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen wurde. Es hängt von verschiedenen Umständen ab, die mir zum Theil noch nicht ganz klar sind, ob der Niederschlag so wie eben beschrieben ausfällt, oder als harzige Masse, wie es einmal der Fall war; (durch Zerreiben mit Alkohol konnte jedoch damals dem Niederschlag der harzige Charakter genommen werden) oder ob er sich rascher oder wéniger rasch färbt. Langsames

Eingiessen der nicht zu warmen Bleiacetatlösung in die Lösung des rohen Sulphydrates und Vermeidung von zu grosser Concentration der beiden Lösungen scheinen günstige Bedingungen zu sein.

Um sie ganz rein zu erhalten, muss die Bleiverbindung mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie stellt alsdann rein gelbe, glänzende Kristallschuppen dar, die sich jedoch an Luft und Licht bald schwärzen.

0,1650 Gr. des frisch getrockneten Bleisalzes gaben 0,1411 Gr. PbSO_4 , entsprechend 58,42% Pb. Die Formel $(\text{C}_3 \text{H}_5 \text{S})_2 \text{Pb}$ verlangt 58,64%.

Darstellung und Verhalten des Allylsulfoeyanürs.

Zunächst wurde das nur mit Alkohol ausgewaschene Bleisalz in einem Kolben mit mehr Alkohol übergossen und ein Strom von trockenem Chlorcyangas eingeleitet, also genau verfahren, wie in der aromatischen Reihe. Das Ende der Einwirkung, oder ob überhaupt eine Einwirkung stattgehabt hatte, war aber hier nicht so leicht zu erkennen, da das Bleisalz, wie schon erwähnt, für sich allein schon geschwärzt wird, so dass also kein Uebergang in Weiss erwartet werden konnte. Ich setzte also das Einleiten so lange fort, bis das eingetretene schmutzige Gelbgrau der im Alkohol suspendirten Masse sich nicht mehr veränderte. Jetzt wurde von dem Satz abfiltrirt; in dem Filtrat brachte jedoch Wasser nur eine schwache Trübung hervor. Ich fürchtete, es möchte keine Einwirkung stattgefunden haben, bis ich mich überzeugte, dass auf Zusatz von mehr Wasser die Trübung wieder verschwand, woraus ich schloss, dass das Einwirkungsprodukt,

welches es auch sei, in Wasser löslich sein müsse. Ich destillirte nun aus der Flüssigkeit den Alkohol weg und schüttelte die etwas trüb gewordene wässrige Lösung mit Aether aus. Nach dem freiwilligen Verdunsten der abgehobenen aetherischen Lösung verblieben wenige schwach gelblich gefärbte Tropfen einer intensiv, aber nicht unangenehm riechenden Flüssigkeit zurück, gerade genug, um constatiren zu können, dass sich in der That Allylsulfoeyanür gebildet hatte. Ein Tropfen mit Kaliumsulphydratlösung behandelt, gab, nach Zusatz von Wasser und Ansäuern mit Salzsäure, mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction. Der Lösung wurde durch Aether das zweite Reactionsproduct entzogen; der aetherische Auszug gab auf Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Bleilösung einen deutlichen gelben Niederschlag. Dass sich kein Senfoel gebildet hatte, bewies nicht nur der gänzlich verschiedene Geruch, sondern auch das Verhalten gegen Ammoniak und Anilin, welche, je mit einem Tropfen in alkoholischer Lösung vermischt, keine Spur von Kristallbildung hervorriefen. Bei gleicher Behandlung von ebenso geringen Quantitäten Senfoel trat sehr bald Kristallbildung ein.

Um grössere Mengen des Rhodanates zu gewinnen, musste das Verfahren in etwas modificirt werden: Ich übergoss jetzt das trockene Bleiallylmercaptid mit einer aetherischen Chlorcyanlösung und liess das Gemenge verschlossen, unter wiederholtem Schütteln ca. 12 Stunden einwirken. Dann wurde in mässiger Wärme verdunsten gelassen, worauf dann auch eine erkleckliche Quantität eines Liquidums zurückblieb, welches ebenfalls die oben angegebenen Eigenschaften besass. Die Flüssigkeit wurde mittelst Chlorcalcium getrocknet und behufs der Reinigung

der Destillation unterworfen. Unter 100° ging ein farbloses, leicht bewegliches Oel über, welches bei wiederholtem Fractioniren den Siedepunkt 82° zeigte. Denselben Siedepunkt besitzen nach Cahours und Hofmann ¹⁾ der Allylæther und das Allylcyanat. Ob einer dieser Aether und welcher von beiden vorlag, und wie er entstanden, muss eine nähere Untersuchung erst noch zeigen.

Nach dem Versieden dieser Parthie stieg das Thermometer rasch auf 150° und die jetzt übergehenden Dämpfe hatten den intensiven, die Augen zu Thränen reizenden Geruch des Allylsenfoels. Der grösste Theil siedete constant zwischen 150 und 151° , hatte also auch den Siedepunkt des Senfoels.

Dasselbe wurde ferner charakterisirt durch sein Verhalten gegen Ammoniak und Anilin. Mit ersterem bildete es das bekannte Thiosinamin, $\text{CS} \cdot \text{NHC}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, welches bei 70° schmelzende prismatische Kristalle darstellte, mit Anilin vereinigte es sich zu Allylphenylsulfoharnstoff, $\text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHC}_3\text{H}_5$, welcher aus Alkohol in den bekannten grossen, tafelförmigen, bei 99 — 100° schmelzenden Kristallen anschoss.

Das Rhodanallyl war also durch blosses Erhitzen auf 150° vollständig oder fast vollständig (denn das Senfoel lieferte auch nach wiederholtem Fractioniren mit Schwefelkalium noch Spuren von Rhodankalium) in das isomere Senfoel übergegangen.

Um das Rhodanat in für die Analyse genügend reinem Zustand zu erhalten, blieb nichts übrig, als bei der

¹⁾ Annalen d. Ch. und Ph. 102. 290, 297.

Darstellung die Bildung von Nebenproducten, welche nur durch erhöhte Temperatur entfernt werden konnten, zu vermeiden. Zur Aufnahme des durch Antimon und Chlorcalcium gereinigten Chlorcyangases wurde wasserfreier Aether verwandt und die so erhaltene Lösung mit dem chemisch reinen, analysirten Bleiallylmercaptid zusammengebracht. Nachdem das Bleisalz 12 Stunden der Einwirkung des Chlorcyans ausgesetzt geblieben war, wurde die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und schliesslich über Schwefelsäure gestellt, um das zurückgebliebene Oel vollends auszutrocknen. Es stellt, auf diese Weise gewonnen, ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar, von eigenthümlichem, nicht im Mindesten an Senfoel erinnernden Geruch. Die mit diesem Product vorgenommenen Analysen gaben folgende Zahlen:

1) 0,1547 Gr. des Oeles gaben 0,2756 Gr. CO_2 und 0,0717 Gr. H_2O .

2) 0,1301 Gr. Rhodanallyl lieferten 0,2972 Gr. BaSO_4 .

berechnet		gefunden	
		1	2
$\text{C}_4 = 48$	48,48	48,58	—
$\text{H}_5 = 5$	5,05	5,15	—
$\text{S} = 32$	32,32	—	31,37
$\text{N} = 14$	14,14	—	—
	<hr/>		
	99 99,99		

Zersetzung durch Kaliumsulphydrat.

Mit einer grössern Menge, als anfangs erwähnt, vorgenommen, brachte Kaliumsulphydrat ebenfalls die allen Rhodanaten gemeinsame Spaltung in Mercaptan und Rhodankalium. Sofort nach Zusatz der Kaliverbindung trat statt des intensiven Geruchs des Sulfoeyanürs der lauch-

artige Allylmercaptangeruch auf. Das Rhodankalium wurde auf bekannte Weise nachgewiesen. Das Allylsulfhydrat, durch Schütteln mit Aether der mit Wasser verdünnten (von ausgeschiedenem Sulfhydrat getrübt) Flüssigkeit entzogen, gab mit Bleiacetatlösung den rein gelben, sich rasch schwärzenden Niederschlag des Bleiallylmercaptids.

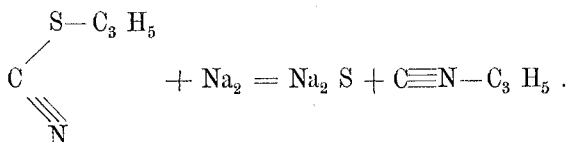
Zersetzung durch Natriumamalgam.

Von besonderem Interesse ist die Art und Weise, wie Rhodanallyl durch Natriumamalgam zerlegt wird. Die grosse Verwandtschaft von Allyl zu Stickstoff, auf die ich schon wiederholt aufmerksam gemacht habe und welche auch die sehr auffallende Umwandlung des Sulfoeyanürs in Senfoel durch blosse Temperaturerhöhung veranlasst, bedingt auch hier ein Verhalten, das gänzlich abweicht von demjenigen der übrigen Rhodanate der Fettreihe und dem der aromatischen Rhodanate.

Kommt nämlich Sulfoeyanallyl in Berührung mit Natriumamalgam, so tritt momentan unter heftiger Reaction der betäubende den Isocyanverbindungen zukommende Geruch auf. Offenbar wird durch das Natrium der Schwefel aus dem Rhodanmolecul herausgenommen und die Cyangruppe tritt in directe Verbindung mit dem Radical Allyl; aber nicht so (wie man erwarten sollte), dass die durch den Austritt des Schwefels frei gewordenen beiden Kohlenstoffvalenzen sich ausgleichen, sondern der Stickstoff geht in den fünfwerthigen Zustand¹⁾ und neutralisirt die

¹⁾ Wenn man nicht vorzieht, den Kohlenstoff hier zweiwerthig wirkend anzunehmen, wonach dem Isocyanür die Formel $C_3H_5 - N = C$ zukäme.

beiden Kohlenstoffvalenzen, es entsteht nicht das Nitril der Crotonsäure, sondern Isocyanallyl, im Sinne folgender Gleichung:



Der Austritt von Schwefel findet offenbar hier bloss statt, um dem Stickstoff Gelegenheit zu geben, in directe Verbindung mit dem Allylcomplex zu treten, denn beim Allylsenfoel, wo *a priori* die Isocyanürbildung in Folge von Entschweflung eher zu erwarten wäre, tritt diese Reaction nicht ein.

Es ist diese Thatsache um so bemerkenswerther, als die umgekehrte Umgruppierung, nämlich die der Isocyanüre in die Nitrile für die Fettkörper von Gautier¹⁾ wahrscheinlich gemacht, von Weith²⁾ für die aromatische Reihe bewiesen worden ist.

Die angeführten Thatsachen lassen wohl keinen Zweifel mehr an der Existenz des wirklichen Sulfocyanürs der Allylreihe aufkommen.

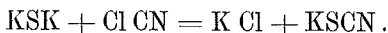
Ohne Zweifel ist die Bildung von Rhodanaten durch Einwirkung von Chlore cyan auf die Mercaptide, wenigstens auf die Bleimercaptide, eine ganz allgemeine.

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. 146, 128.

²⁾ Berl. Ber. VI, 213.

Um dies zu zeigen, habe ich zum Schluss noch einen Versuch gemacht, Rhodanaethyl auf diese Weise zu gewinnen, welcher günstig ausgefallen ist. Ich habe indessen in so kleinem Maasstab gearbeitet, (da mir im Augenblick nicht mehr Material zu Gebote stand), dass ich nur eben qualitativ die Bildung eines Rhodanürs nachweisen konnte.

Als Typus der Reaction kann die Bildung von Rhodankalium aus Schwefelkalium und Chlorcyan betrachtet werden. Diese erfolgt in der That, wie ein angestellter Versuch zeigte, nach der Gleichung:



Aus meiner Untersuchung sind also kurz folgende Resultate hervorgegangen:

Die bis jetzt noch nicht bekannt gewesenen wirklichen Sulfoeyanüre der aromatischen Reihe und des Radicals Allyls, sowie wahrscheinlich alle bekannten Rhodanate lassen sich darstellen mittelst der durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückten Reaction:

