

171. H. L. Buff: Ueber die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfcabanilid und Sulfcarbtoluidid bei höherer Temperatur.*)

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Die von den Herren V. Merz und W. Weith**) ausgeführte Entschweflung von Sulfcabanilid und Sulfcarbtoluidid durch Erhitzen, mit metallischem Kupfer, veranlasste mich zu untersuchen, ob bei Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Kupfers gleichzeitig Entschweflung und Chlorirung der organischen Verbindungen eintreten würde.

Erhitzt man ein Gemenge von feingepulvertem Quecksilberchlorid (etwa 3 Gewichtsth.) und Sulfcabanilid (etwa 3 Gewichtsth.) im trocknen Zustande im Oelbade auf 140–150°, so tritt zuerst Schmelzung, dann Aufschäumen und lebhaftere Entwicklung von Salzsäuregas, gemengt mit Schwefelwasserstoffgas ein. Nach beendigter Reaction, welche mehrere Stunden in Anspruch nahm, besass die Schmelze den Geruch des Phenylsenföles, und im Halse des Kolbens, in welchem die Reaction ausgeführt war, befanden sich einige Krystalle salzsauren Anilins. Die Schmelze wurde zuerst mittelst kochenden Wassers, und, nachdem dieses nichts mehr aufnahm, durch Alkohol ausgelaugt. Hierbei blieb ein schweres Pulver, bestehend aus Quecksilber, Schwefel und Chlor (etwa 2 Gewichtsth.) ungelöst.

Die zuerst erhaltenen wässrigen Auszüge gaben auf Zusatz von Natronlauge gelbe, die später erhaltenen weisse Niederschläge. Dieselben wurden abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, mit kochendem Alkohol behandelt, wobei Quecksilberoxyd ungelöst blieb, während eine organische Base in Lösung ging. Sie wurde in Krystallen erhalten, welche Hr. Dr. Groth die Güte hatte, zu messen. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

„Die dünnen Nadeln sind rhombische sechsseitige Prismen, gebildet von dem Prisma p und der Abstumpfung der stumpfen Kanten b. Auf die letzteren grade aufgesetzt ein Doma q, welches wegen der Kleinheit der Flächen nur ganz angenähert gemessen werden konnte. Ich fand:

	berechnet	beobachtet
p:p an a	= 112° 20'	112° 30'
p:b		123 50
q:q		79½° ungef.
q:p	122 5	123 -

Daraus folgt das Axenverhältniß (Brachydiag.: Makrod.: Vertic.):

$$a:b:c = 0,6703:1:0,5575.$$

Die rhombische Basis ist die optische Axenebene.

*) Das Erscheinen der im August übergebenen Abhandlung wurde durch die kristallographischen Bestimmungen verzögert.

**) Zeitschrift f. Chem. N. F. IV. 518 und 609.

Die Form der Krystalle der von mir erhaltenen Base ist genau diejenige der Verbindung, welche die Hrn. Merz und Weith als Tricarbhexasanilid beschrieben haben und welche kürzlich durch Hrn. A. W. Hofmann*) als Triphenylguanidin erkannt worden ist.

Das von mir erhaltene Triphenylguanidin schmilzt bei 145°, bei welcher Temperatur auch eine reine Probe der nach der Methode der Hrn. Merz und Weith dargestellten Verbindung schmilzt. Beim Erhitzen der Base mit concentr. Schwefelsäure bildet sich Sulfanilsäure, unter Entwicklung von Kohlensäure. Das salzsaure Salz der Base gab 10,43 und 10,77 Proc. Chlor, das Platinsalz 19,96 und 19,77 Proc. Platin. Es berechnen sich für die entsprechenden Verbindungen des Triphenylguanidins 10,97 Proc. Chlor und 20,0 Proc. Platin.

Beim Verbrennen des Platinsalzes sublimirte salzsaures Anilin.

Der alkoholische Auszug der Schmelze gab schöne, lange, glänzende, das Licht auffallend stark brechende, farblose, spröde Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 235° und deren Erstarrungspunkt bei 210° gefunden wurde. Sie entwickelten beim Erhitzen mit concentr. Schwefelsäure Kohlensäure unter Bildung von Sulfanilsäure; beim Kochen mit concentr. Natronlauge destillirte Anilin über.

Hiernach characterisirte sich die Substanz als ein phenylirter Harnstoff. Es konnte Diphenylharnstoff sein, aber gegen diese Annahme sprach der beobachtete Schmelzpunkt, indem nach Angabe des Hrn. A. W. Hofmann**) dieser Körper, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Sulfcabanilid mit Quecksilberoxyd erhalten, bei 205° schmelzen soll. Dieser Angabe liegt aber offenbar ein Druckfehler zu Grunde, ich habe mich nämlich überzeugt, dass Diphenylharnstoff, nach der Methode des Hrn. Hofmann bereitet, ebenfalls bei 235° schmilzt, bei 210° erstarrt und in jeder anderen Beziehung vollkommen identisch mit dem von mir erhaltenen Körper ist.

Sulfcabtoluidid gab bei gleicher Behandlung die entsprechenden Verbindungen. Es wurden 2 Gewichtsth. Sulfcabtoluidid und 5 Gewichtsth. Quecksilberchlorid zusammen geschmolzen; die Reaction erfolgte in diesem Falle bei einer etwas höheren Temperatur, nämlich bei 165—180°, sie währte etwa drei Stunden. Die erhaltene Schmelze roch stark nach Anis, wodurch sich die Anwesenheit von Toluylsenföhl zu erkennen gab. Sie war nur sehr wenig löslich in Wasser und wurde daher gleich mittelst kochenden Alkohols extrahirt; Natronlauge bewirkte in der alkoholischen Lösung die Fällung eines röthlich gelben voluminösen Niederschlages, der auf Zusatz von Wasser sich vergrößerte. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde er mit kochendem Alkohol behandelt. Hierbei blieb nur wenig Quecksilber-

*) Diese Berichte II., 452 u. 455.

**) Ann. Chem. Pharm. LXX., 129.

oxyd ungelöst zurück. Die Lösung wurde mit concentr. Salzsäure bis zur starksauren Reaction versetzt, dann Wasser hinzugefügt und der Alkohol abdestillirt. Ein Theil der im Alkohol gelöst gewesenen Substanz war nun ausgeschieden, während ein anderer Theil sich noch in Lösung befand. Dieser wurde abfiltrirt, das nicht gelöste noch einige Male mit Wasser ausgekocht und endlich aus der Lösung durch Zusatz von Natronlauge eine Base gefällt. Dieselbe wurde in Krystallen erhalten, deren Untersuchung Hr. Dr. Groth auszuführen die Güte hatte:

„Die Krystalle des Tritolylguanidins sind triklinische Combinationen der drei Pinakoidflächen a, b, c; nur einmal wurde eine Octaëderfläche o und eine zweite x, die Abstumpfung der Kante o:a bildend, beobachtet. Dieselben waren so klein und matt, dass ihre Neigung gegen die übrigen Flächen kaum auf einige Grade genau bestimmt werden konnte. Es ist daher von einer Berechnung des daraus folgenden Axenverhältnisses abgesehen worden. Die Resultate der Messungen sind folgende:

	beobachtet
a:b	= 72° 55'
a:c	= 116 37
b:c	= 95 7
o:a	= 119 50 ungef.
o:b	74 20 -
o:c	111 40 -
o:x	145 40 -
x:a	154 10 -

Hr. Dr. Groth hatte ferner noch die Güte, die Form der Krystalle von Sulfcarbtoolidid zu bestimmen:

„Das Sulfcarbtoolidid bildet dünne Nadeln, bestehend aus dem monoklinen Prisma p, der Abstumpfung der stumpfen Kanten a, und eine auf diese aufgesetzte vordere Hemipyramide o. Das Axenverhältniss (Klinodiag. : Orthod. : Verticalaxe) ist:

$$a : b : c = 0,841 : 1 : 0,651$$

$$\gamma = 87^{\circ} 2'$$

und die Kantenwinkel:

	beobachtet
p:p an a	= 99° 58'
o:o vorn	= 127 $\frac{1}{4}$ ° ungef.
o:p -	= 136 $\frac{1}{4}$ -

Die Messungen sind wegen der Kleinheit der Krystalle ebenfalls nur ganz ungenau.

Die Base schmilzt bei 125°, und erstarrt dann zu einer amorphen, spröden, durchscheinenden Masse. Ihr salzsaures Salz ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, woraus es in weissen, glänzen-

Anilins offenbar auch hier auf blosser Einwirkung der Wärme auf die geschwefelten Harnstoffe.

Zur Erklärung der Bildung der Harnstoffe aber scheint es nöthig zu sein, in der Schmelze die gechlorten Harnstoffe:



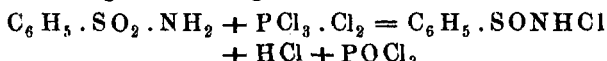
anzunehmen, weil die Substanzen, welche zusammengeschmolzen werden, keinen Sauerstoff enthalten und also auch keine Harnstoffe bilden können. Diese würden dann erst bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelze mit Lösungsmitteln entstehen, wobei Wasser auf die gechlorten Harnstoffe, wie folgt, einwirkt.



Die Isolirung der in den Schmelzen vorausgesetzten gechlorten Harnstoffe ist mir bis jetzt noch nicht geglückt.

172. H. Wichelhaus: Ueber ein neues Phosphamid.

Auf Grund der Untersuchungen von Fittig und von Gerhardt über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzolsulfamid nimmt man — wenn auch nicht ohne Bedenken*) — an, dass das Product dieser Reaction „Benzolsulfamidchlorür“ sei, welches nach folgender Gleichung entstanden gedacht wird:



Ein solcher Verlauf kann aber nur für hydroxyhaltige Körper angenommen werden; es schien mir daher nöthig, die bezüglichen Versuche aufzunehmen, um über die Wirkungsweise des Phosphorsuperchlorids auch in diesem Falle keinen Zweifel zu lassen.

Gerhardt giebt an**), dass er das Product der Einwirkung der erwähnten Körper auf 150° erhitzt habe, um das gebildete Phosphorochlorid zu entfernen. Man findet aber, wenn ein Apparat zur Condensation dieser Flüssigkeit vorgelegt wird, dass noch höher (bis etwa 180°) erhitzt werden kann, ohne dass auch nur ein Tropfen destillirte. Es ergiebt sich ferner bei näherer Untersuchung, dass eine durch Aether ausziehbare Kohlenstoffverbindung Phosphor enthält: der Verlauf der Reaction ist also offenbar ein ganz anderer.

Um die entstandene Phosphorverbindung rein zu erhalten, verfährt man am Besten in folgender Weise: das Rohproduct der Einwirkung

*) S. Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie. Bd. III. S. 200.

**) Ann. Chem. u. Pharm. CVIII., 220.