

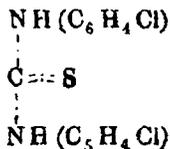
45. Sima M. Losanitsch aus Belgrad: Ueber chlorirtes und jodirtes Phenylsenföl.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XCVIII: verl. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die von Hrn. Prof. Hofmann über die Einwirkung von Jod auf Diphenylsulfoharnstoff veröffentlichten Beobachtungen*), sind mir Veranlassung gewesen, den chlorirten und jodirten Diphenylsulfoharnstoff in ähnlichem Sinne zu untersuchen.

Chlorphenylsenföl.

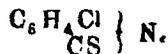
Eine alkoholische Lösung von Chloranilin, aus Chloracetanilid gewonnen, wurde 4—5 Tage lang mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, entfernte man den überschüssig zugesetzten Schwefelkohlenstoff durch Destillation und liess den Rückstand aus heissem Alkohol krystallisiren. Die gereinigte Substanz ergab bei der Analyse Werthe, welche der Formel des chlorirten Diphenylsulfoharnstoffs



entsprechen.

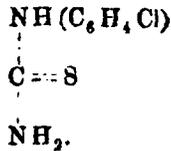
Dieser Harnstoff krystallisirt in schönen, langen, weissen Nadeln von bitterem Geschmack. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°. Er ist vollkommen unlöslich in kaltem, wie in warmem Wasser; in Aether und Alkohol löst er sich ziemlich leicht.

Wird die heisse alkoholische Lösung des chlorirten Sulfoharnstoffs mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit sofort, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Destillirt man diese Flüssigkeit im Wasserdampfstrom, so gehen mit dem Wasser ölartige Tropfen in die Vorlage über, welche nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarren. Für die Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt, und die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Chlors charakterisirte sie als Chlorphenylsenföl:

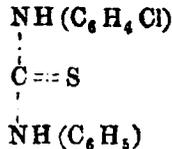


Dieser Körper, welcher, obwohl schon etwas abgeschwächt, noch immer den eigenthümlichen Geruch des Phenylsenföls zeigt, krystallisirt in farblosen, bei 40° schmelzenden Nadeln. Gegen Ammoniak verhält sich dieses gechlorte Phenylsenföl, wie alle anderen Senföle, d. h. es liefert einen Chlorphenylharnstoff von der Formel:

*) Hofmann, diese Berichte 1869, S. 453.

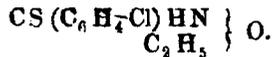


Mit Anilin erstarrt es sofort zu einem Brei von Krystallen, welche den Harnstoff

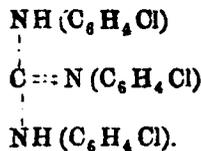


darstellen.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, zerfällt das Chlorphenylsenföl in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chloranilin. Mit absolutem Alkohol liefert er dagegen ein halbgeschwefeltes Chlorphenylurethan:



Der Rückstand, von dem das Chlorphenylsenföl abdestillirt worden war, enthielt einen Körper mit sauren Eigenschaften, der sich in Alkalien auflöste und durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte. Er habe diese Substanz leider in zu geringer Menge erhalten, als dass ich eine Analyse hätte anstellen können. Nach dem was über die Einwirkung des Jods auf den normalen Diphenylharnstoff vorliegt, sowie nach analogen Beobachtungen über das jodirte Senföl, die ich sogleich mittheilen werde, ist dieselbe dreifach chlorirtes Triphenylguanidin

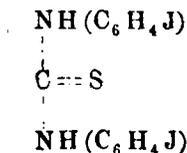


Jodphenylsenföl.

Analog dem Chloranilin verhält sich auch das Jodanilin*), doch ist die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf letzteres energischer, als auf die chlorirte Verbindung. Nach drei Tagen ist die Reaction vollendet, und aus der Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse

*) Jodanilin kann man sehr bequem auf die Art darstellen, dass man Jod in überschüssigem Anilin auflöst, und die hierbei gebildeten jodwasserstoffsäuren Salze des Anilins und Jodanilins mit Alkali zersetzt. Das Anilin trennt man dann von dem Jodanilin durch Destillation mit Wasserdampf. Aus dem Rückstande, der noch eine nicht unerhebliche Menge höher jodirter Producte enthält, lässt sich das Jodanilin mit heissem Wasser ausziehen.

aus, die in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°. Die Analyse zeigte, dass die so erhaltene Verbindung ein jodirter Diphenylsulfoharnstoff



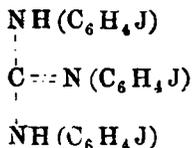
ist.

Alkoholische Jodlösung entfärbt sich in Berührung mit diesem Harnstoff, unter Abscheidung von Schwefel. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit Wasserdampf destillirt, so geht nur eine sehr geringe Menge Jodphenylsenföf mit den Dämpfen über. Der Rückstand wurde deshalb mit Alkohol ausgezogen, und aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel aus, das bald zur Krystallmasse erstarrte. Die so erhaltene Verbindung hat einen ähnlichen Geruch wie das Chlorphenylsenföf. Sie schmilzt bei 65°. Die Analyse bestätigte die Formel:



Der Körper ist mithin jodirtes Phenylsenföf und verhält sich in der That auch gegen Ammoniak und die Amine genau wie das chlorirte Phenylsenföf.

Der nach dem Auszuge mit Alkohol bleibende Rückstand, wurde als er an Alkohol kein Jodphenylsenföf mehr abgab, mit Alkali gekocht. Aus der filtrirten Lösung schied sich auf Zusatz von Säuren ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der bei der Analyse die Zusammensetzung des jodirten Triphenylguanidins



zeigte.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen erhellt dass auch der chlorirte und jodirte Diphenylsulfoharnstoff, analog dem normalen Phenylsulfoharnstoff, ein chlorirtes und ein jodirtes Phenylsenföf zu liefern im Stande sind. Die Bildung des letzteren z. B. ist in folgender Gleichung gegeben:

