

**428. F. Beilstein und Ap. Kurbatow: Ueber gechlortes Phenylsenföl und dessen Derivate.**

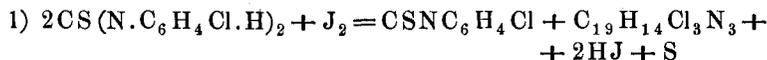
(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem wir den Zusammenhang gechlorter Aniline, Phenole und Benzole festgestellt hatten (s. unsere letzte Mittheilung), erschien es uns wünschenswerth, diese Körper auch mit den Substitutionskörpern der Benzoësäure zu verknüpfen. Die schöne Reaction Weith's — Ueberführung der Senföle in Säurenitrile — konnte hierzu die Hand bieten. Aus den drei Chloranilinen müssten die drei bekannten Chlorbenzoësäuren entstehen. Wir haben unsere Versuche mit gewöhnlichem festen Chloranilin, also in der Para-Reihe begonnen.

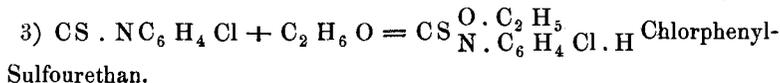
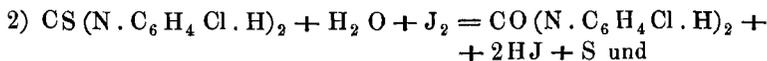
Die uns beschäftigenden Körper sind zum Theil schon von Losanitsch beschrieben worden.<sup>1)</sup>

Di-p-chlorphenyl-Sulfoharnstoff  $\text{CS}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{H})_2$  erhielten wir in bekannter Weise aus p-Chloranilin (durch Reduction von festem  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$  bereitet),  $\text{CS}_2$  und Alkohol. Glänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $168^\circ$  ( $166^\circ$  Losanitsch).

p-Chlorphenyl-Senföl  $\text{CSNC}_6\text{H}_4\text{Cl}$  kann nicht mit Vortheil aus dem Sulfoharnstoff und  $\text{P}_2\text{O}_5$  dargestellt werden. Die Ausbeute ist zu gering. Man verfährt am besten nach dem Hofmann'schen Verfahren, wie es auch Losanitsch gethan hat, d. h. man trägt Jod in die siedende alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs ein. Aber auch so ist die Ausbeute eine geringe und bleibt weit hinter der Theorie zurück. Wir haben uns überzeugt, dass ausser der Hofmann'schen Reaction:



noch folgende zwei zugleich verlaufen:



Die zweite Gleichung — Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff im Sulfoharnstoff — ist durch die Gegenwart des Wassers bedingt und wird sich wohl durch Anwendung absoluten Alkohols ganz beseitigen lassen. Die dritte Reaction — Addition von Alkohol an das Senföl — giebt wenigstens ein leicht auf Senföl zu verarbeitendes Produkt. Ausserdem entsteht aber in grosser Menge Jodwasserstoff-p-Chloranilin, das schliessliche Zersetzungsprodukt des Sulfo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, S. 156.

harnstoffes, wahrscheinlich hervorgerufen durch die freiwerdende Jodwasserstoffsäure.

Trägt man die theoretische Menge Jod in die siedende alkoholische Lösung des Di-p-chlorphenyl-Sulfoharnstoffs ein, so wird die Flüssigkeit zuletzt entfärbt, und durch Destillation mit Wasser lässt sich das Senföl abtreiben. Es enthält etwas Sulfoharnstoff beigemengt, von dem man es durch kalten  $\text{CS}_2$  trennt. Das Senföl löst sich allein im  $\text{CS}_2$ ; man verdunstet und krystallisiert aus Alkohol um. Das in dem Wasser des Destillats gelöste Senföl entzieht man demselben durch Ausschütteln mit Aether.

p-Chlorphenyl-Senföl bildet lange, glänzende Nadeln, die bei  $45 - 47^\circ$  schmelzen ( $40^\circ$  Losanitsch).

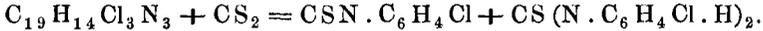
Der Retortenrückstand besteht aus einer Harzmasse, von welcher man die (erkaltete) wässrige Flüssigkeit abgiesst. Letztere enthält nur jodwasserstoffsaures p-Chloranilin gelöst. Die Harzmasse kocht man so lange mit Natronlauge aus, als noch durch Salzsäure ein Niederschlag darin entsteht. Man fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Ligroin um. So erhält man das p-Chlorphenyl-Sulfourethan in Nadeln, die bei  $102.5$  schmelzen. Es bildet sich auch direct, wenn man p-Chlorphenylsenföl und absoluten Alkohol auf  $140^\circ$  erhitzt. Auf diese Weise sind die Sulfourethane von Hofmann zuerst erhalten worden. In unserem Falle wirkte der *status nascendi* des Senföls fördernd auf die Bildung des Sulfourethans ein. Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert, giebt es wieder Senföl. Losanitsch hat diesen Körper bereits beobachtet, ihn aber für das chlorirte Triphenyl-Guanidin gehalten, indem er die 15 pCt. Schwefel darin übersah. Uebrigens war auch *a priori* einzusehen, dass ein Guanidin nicht saure, sondern basische Eigenschaften haben muss.

Die in Natronlauge unlösliche Harzmasse zieht man mit Alkohol aus, und es bleibt ein Gemenge von Schwefel und Di-p-chlorphenylharnstoff zurück. Durch  $\text{CS}_2$  entfernt man den Schwefel, den Rückstand krystallisiert man aus Eisessig um. So erhält man den Harnstoff  $\text{CO}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{H})_2$  in langen Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. In Vitriolöl löst sich der Harnstoff unzersetzt und wird durch Wasser daraus gefällt. Beim Erhitzen bis auf  $270^\circ$  verflüchtigt er sich unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Das alkoholische Filtrat vom Harnstoff verdunstet man und übergiesst den Rückstand mit Aether. Es fällt dadurch das jodwasserstoffsaure Salz des chlorphenylirten Guanidins als weisses Pulver nieder. Das ätherische Filtrat verdunstet man und übergiesst den Rückstand mit  $\text{CS}_2$ . Die filtrirte  $\text{CS}_2$ -Lösung scheidet beim Stehen schöne Krystalle des freien Guanidins aus.

Tri-p-chlorphenyl-Guanidin  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3$  krystallisiert

(aus  $\text{CS}_2$ ) in feinen Nadeln oder langen Spiessen. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich. Mit  $\text{CS}_2$  auf  $230^\circ$  erhitzt, zerfällt es in das Senföl und den Sulfoharnstoff



Seine Salze sind in  $\text{H}_2\text{O}$  nur äusserst wenig löslich. Das HJ-Salz  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3 \cdot \text{HJ}$  krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei  $255^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und Aether ist es sehr wenig löslich. — Das HCl-Salz  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  fällt in Nadeln nieder, wenn man eine alkoholische Lösung des Guanidins mit HCl versetzt. In  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ligroin fast unlöslich. — Das  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salz  $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , wie das HCl-Salz bereitet, fällt amorph nieder. Aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln. In  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzin und Ligroin ist es unlöslich.

p-Chlorphenyl-Senföl zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver unter Bildung eines Nitrils, das mit Kali gekocht und mit HCl gefällt, eine Säure liefert, welche alle Eigenschaften der p-Chlorbenzoesäure besitzt. Die geringe Löslichkeit in Wasser und der hohe Schmelzpunkt ( $230^\circ$ ) unterscheiden diese Säure hinlänglich von ihren Isomeren. Leider konnten wir nur eine so geringe Menge der Säure isoliren, dass wir ihre Eigenschaften zu constatiren, nicht aber eine Analyse auszuführen vermochten. Die Reactionen lassen keinen Zweifel über die Natur der erhaltenen Säure, zumal wenn man erwägt, dass bereits andere Uebergänge in der Para-Reihe nachgewiesen sind. Bei den gechlorten Anilinen scheint die Weith'sche Reaction nur sehr schwierig vor sich zu gehen.

**429. Ad. Dupré: Ueber den alkaloidartigen Körper im Organismus.**  
(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Mittheilungen der HH. H. Selmi, Rörsch & Fassbender, und W. Schwanert, d. Ber. Bd. VI, S. 142 und Bd. VII, SS. 1064, 1332, erlaube ich mir zu bemerken, dass Hr. Bence Jones und Schreiber dieses schon im Jahre 1866 die Existenz eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers nachgewiesen haben. *Proc. Royal Soc.* vol. 15, p. 73; Jahresber. 1866, 753; *Zeitschr. f. Chem.* 1866, 348.

Der fragliche Körper wurde mittelst sehr verdünnter Schwefelsäure aus den betreffenden Theilen ausgezogen und liess sich dann aus der alkalisch gemachten Lösung, nicht aber aus der sauren, mit Aether ausschütteln. Seine schwach saure Lösung wurde durch Jod, Jodquecksilberkalium, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Platinchlorid u. s. w. gefällt. Die diesen Körper am besten charakterisirende Eigen-