

430. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 12. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

IX. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Sulfo-carbamid. Darstellung des α -Dinitrophenylmercaptans
 $\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Der Sulfoharnstoff unterscheidet sich von allen von mir bis jetzt untersuchten Säureamiden nicht nur durch die aussergewöhnliche Leichtigkeit, mit der er vom α -Dinitrochlorbenzol angegriffen wird, sondern auch durch die ganz besondere Umsetzungsart.

Werden Sulfo-carbamid und α -Dinitrochlorbenzol in molecularem Verhältniss mit 90 procentigem Alkohol eine längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so tritt schliesslich eine vollständige Umwandlung der Substanzen ein. Als Hauptkörper wird ein gelbes, schwefelhaltiges, chlorfreies Nitroprodukt erhalten, dessen Schmelzpunkt gegen 280° liegt. Das Chloratom ist aus seiner früheren Verbindung ausgetreten und lässt sich mit Silbersalpeter nachweisen.

Der erste, hier zu verzeichnende Versuch wurde jedoch in der Weise ausgeführt, dass 1 Gr. Harnstoff mit 5.3 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 90 procentigem Alkohol in eine Glasröhre eingeschmolzen und auf $100 - 158^\circ$ erhitzt wurde; es wirkte somit ein Molekül des Säureamids auf zwei Moleküle des Chlornitroprodukts ein. Nach dem Erkalten der Röhre hatten sich gelbe, kurze, breite Nadeln ausgeschieden, die sich bei dem gewöhnlichen Druck schwer in Alkohol lösten, so dass sie damit tüchtig gekocht und von anhängender, fremdartiger Substanz befreit werden konnten. Der Schmelzpunkt in Rede stehender Nadeln liegt zwischen $275 - 280^\circ$, sie sind schwefel- und stickstoffhaltig und scheinen mit dem am Rückflusskühler erhaltenen Produkt identisch zu sein. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht keine rothe Färbung und es ist somit durch dieses ausgezeichnete Reagens auf Dinitranilin der Beweis dafür geliefert, das letzteres nicht einmal in Spuren den gelben Nadeln anhängt. Zur Feststellung der Formel wurden die unter Druck gewonnenen breiten, gelben Nadeln analysirt.

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

a. 0.2919 Gr. Subst. lieferten:

0.3912 - $\text{CO}_2 = 0.106682$ Gr. C = 36.5 pCt. C und

0.0530 - $\text{H}_2\text{O} = 0.00588$ - H = 2.0 - H.

b. 0.4386 - Subst. lieferten:

0.5978 - $\text{CO}_2 = 0.16303$ - C = 37.2 - C und

0.0748 Gr. $\text{H}_2\text{O} = 0.00831$ - H = 1.89 - H

2) Stickstoffbestimmung.

0.4561 Gr. Subst. lieferten:

0.0640662 Gr. N = 14.04 pCt. N.

3) Schwefelbestimmung.

0.3865 Gr. Subst. lieferten:

0.3854 - $\text{BaSO}_4 = 0.05293$ Gr. S = 13.7 pCt. S.

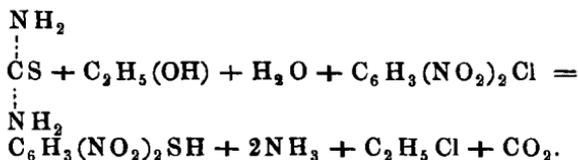
Berechnet man aus diesen Zahlen das Atomverhältniss, so findet man, dass sich Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zu einander verhalten wie 1 : 2 : 3. Für den Schwefel berechnet sich nicht ganz $\frac{1}{2}$ Atom; das Fehlende ist indessen einem Fehler in der Analyse zuzuschreiben. Wird $\frac{1}{2}$ Atom Schwefel angenommen, so erhält man, wenn der Sauerstoff mit in Rechnung gezogen wird, die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4$ und es ist kaum daran zu zweifeln, dass das ausgetretene Chloratom des Dinitrochlorbenzols durch die Sulfhydrylgruppe ersetzt ist, und dass sich α -Dinitrophenylmercaptan $\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ als Hauptprodukt gebildet hat; denselben Körper erhielt ich bereits bei der Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung¹⁾.

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|-----------|-----------|------------|
| C | 36.5 | 37.2 pCt. | 36 pCt. |
| H | 2.0 | 1.89 - | 2 - |
| N | 14.0 | — - | 14 - |
| S | 13.7 | — - | 16 - |

Zur Untersuchung der Nebenprodukte wurde der Inhalt der Röhre, wengleich sich beim Oeffnen derselben kein Druck zeigte, zunächst auf gasige Körper untersucht. Durch Erwärmen wurden aus der alkoholischen Lösung Kohlensäure, Chloräthyl und Aethyläther ausgetrieben; bei diesem sowie bei später noch ausgeführten Versuchen konnte jedoch niemals Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid nachgewiesen werden. Weiter wurde dann die von den beschriebenen, analysirten Nadeln abgeessene, braune Mutterlauge näher untersucht. Nach längerem Stehen schieden sich aus derselben wohlausgebildete, braungefärbte, bei 53° schmelzende α -Dinitrochlorbenzol-Krystalle in solcher Menge ab, dass man daraus ersehen konnte, dass nur ein Molekül dieses Körpers auf das Sulfo-carbamid eingewirkt hatte. Die braunen Mutterlaugen wurden von den gleichgefärbten Krystallen abgegossen und auf einem Wasserbade zur Trockne gedampft; der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und auf Salzsäure und Ammoniak geprüft. Beide Körper wurden in grösseren Mengen gefunden. Bei der Entwicklung des Ammoniaks durch Kalilauge wurde immer, vorzüglich beim Erwärmen, ein übler Geruch, von Schwefelverbindungen herrührend, bemerkbar; ausserdem entstand beim Zusatz der Lauge schon in der Kälte eine rothbraune Färbung, deren Veranlassung wahrscheinlich Spuren gebildeten Dinitranilins sind.

¹⁾ Diese Berichte IX, 978.

Nach den in der Röhre vorgefundenen Körper ist es gerechtfertigt unter den gegebenen Umständen folgende Umsetzung anzunehmen.



Von diesen, in der ersten Phase der Umsetzung entstehenden Körpern bleibt das α -Dinitrophenylmercaptan bei 100 — 150° und selbst noch bei höheren Temperaturen unverändert; die übrigen Produkte aber wirken weiter auf einander ein. Die Bildung von Chlorammonium und Aethyläther kann man sich dadurch erklären, dass Alkohol oder Wasser an der eintretenden Reaction theilnimmt.

Bei einigen Versuchen hatten die Röhren eine Temperatur von 210° angenommen. Beim Oeffnen derselben zeigte sich wiederum kein Druck; es konnte jedoch auch hier wieder Kohlensäure in grosser Menge ausgetrieben werden. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid fehlten, wie bei dem früheren Versuche, durch die hohe Temperatur hatte sich hier aber auch das ganze Aethylchlorid umgesetzt, es war nicht die Spur mehr davon nachzuweisen. Der sich vorfindende Aethyläther hatte einen äusserst übeln Geruch, der jedenfalls von Schwefelverbindungen, die ihn verunreinigten, herrührte. Das Hauptprodukt war sehr stark gebräunt und sein Schmelzpunkt lag gegen 290°.

Mit dem Sulfocarbamid beschliesse ich meine bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf die einfachen Säureamide und fasse die gewonnenen Resultate folgendermassen zusammen:

1) Die Umsetzung des α -Dinitrochlorbenzols mit den einfachen Säureamiden, in denen die basischen Eigenschaften der Amidgruppe durch den Zutritt eines Säurerestes erloschen sind, geht nur in zugeschmolzenen Röhren unter Druck vor sich; sie wird befördert durch einen Zusatz von Wasser, Alkohol und Magnesia usta.

2) Die Umsetzung ist nicht, wie bei den basischen Aminen, bedingt durch eine einfache gegenseitige Substitution, sondern durch den Zerfall des Säureamids, bei dem sich ein Amidradical mit dem frei werdenden α -Dinitrophenylradical verbindet, und damit ist

3) das Hauptumsetzungsprodukt ein Amin und nicht, wie bei den basischen Aminen, ein Imid.

4) Das Sulfocarbamid steht in seinem Verhalten zu α -Dinitrochlorbenzol vollständig isolirt da und zwar

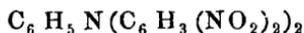
a. hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es zur Umsetzung gelangt und

b. hinsichtlich seiner Umsetzungsart.

X. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf α -Dinitrophenylphenylimid (Dinitrophenylanilin).

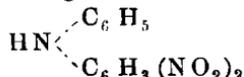
Der Grund, aus dem ich gedachte Körper auf einander einwirken liess, war der, die Bedingungen zu erfahren, unter denen dieselben zur Umsetzung gelangen.

Schon bei der Gewinnung des Dinitrophenylanilins hatte Clemm nachgewiesen, dass der basische Charakter in diesem Körper erloschen ist. Ich schloss deshalb sofort α -Dinitrochlorbenzol und Dinitrophenylanilin in molekularem Verhältniss in Röhren ein und erhitze zunächst auf 200°. Da die Substanzen bei dieser Temperatur unverändert blieben, so wurde ein Zusatz von Magnesia usta gemacht und erhitzt. Bis jetzt ist es mir aber nicht gelungen, die Körper zur Wechselwirkung zu bringen. Aus den Versuchen resultirt, dass es unmöglich oder doch höchst schwierig ist, das Di-dinitrophenyl-Anilin



auf gedachte Weise darzustellen. Die Ursache des negativen Resultats wird in dem neutralen Charakter des angewandten Imids zu suchen sein.

XI. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Carbanilid. Darstellung des Dinitrophenylanilins



Das Carbanilid, sowie das Sulfocarbanilid, mit dem ebenfalls Versuche angestellt wurden, können als substituirte Säureamide angesehen werden. Von dieser Betrachtung ausgehend, konnte schon von vorn herein eine den Säureamiden analoge Umsetzung vorausgesetzt werden.

Um die Leichtigkeit der gegenseitigen Einwirkung und die Dauer des Umsetzungsprocesses festzustellen, wurden Carbanilid und α -Dinitrochlorbenzol in molekularem Verhältniss in einem Kolben mit 90procentigem Alkohol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. In die mit dem Kühler in Verbindung stehende Barytlösung trat, nach der Austreibung der Luft, kein Gas mehr; es entwickelte sich also, wie auch aus dem Klarbleiben der Barytlösung zu ersehen war, keine Kohlensäure. Nachdem der Kolben vom Kühler abgenommen und die darin enthaltene alkoholische Lösung erkaltet war, schieden sich sehr grosse, gut ausgebildete Krystalle des Diphenylsauerstoffharnstoffs aus. Wurde die von diesen Krystallen gewonnene Mutterlauge stark zusammengezogen, so wurden schliesslich kaum einige Milligramme von rothen Nadeln erhalten, die in ihrer ganzen Erscheinung dem Dinitrophenylanilin ähnelten. — Durch den beschriebenen Versuch ist

constatirt, dass die dazu verwandten Körper bei gewöhnlichem Druck äusserst langsam auf einander einwirken.

Um die Reaction zu beschleunigen, und sie zunächst in ihren einfachsten Hauptzügen kennen zu lernen, wurden 1.05 Gr. Carbanilid, 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und destillirtes Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und auf 200° erhitzt. Die entstandenen Verbindungen wurden quantitativ festgestellt, dabei ergab sich:

1) für die Chlorbestimmung:

0.71 Gr. Ag Cl = 0.1756 Gr. Cl,

2) für die Bestimmung des Dinitrophenylanilins:

1.28 Gr. Dinitrophenylanilin,

3) für die Bestimmung der Kohlensäure:

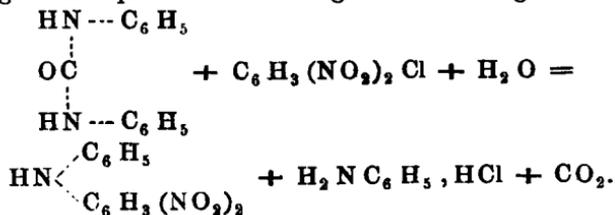
0.1745 Gr. Kohlensäure.

Der Druck in der Röhre war sehr stark, wesshalb ein Verlust von Kohlensäure wohl zu erklären ist.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|------------|------------|
| Cl | 0.1756 Gr. | 0.1756 Gr. |
| HN $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$ | 1.28 Gr. | 1.28 Gr. |
| CO ₂ | 0.1745 Gr. | 0.207 Gr. |

Wie die Analyse zeigt, ist das Chlor, wenn Wasser bei der Umsetzung allein mit zur Reaction gelangt, vollständig mit Salpetersäure und Silbersalpeter zu fällen. — Die vom Chlorsilber ablaufende Flüssigkeit musste Anilin als salpetersaures Anilin enthalten. Nach dem Eindampfen wurde dasselbe auch in reinen, weissen Krystallen erhalten; beim Behandeln derselben mit Kalilauge schied sich Anilin aus.

Die Wechselwirkung von Carbanilid, α -Dinitrochlorbenzol und Wasser geht also quantitativ nach folgender Gleichung vor sich:



Nach Ermittlung dieser Thatsachen wurde nun weiter Carbanilid und α -Dinitrochlorbenzol mit hochprocentigem oder auch absolutem Alkohol eingeschlossen und umgesetzt, dabei lieferten:

- 1) 0.8 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 0.837 Gr. Carbanilid:
Dinitrophenylanilin 0.96 Gr., berechnet: 1.02 Gr.
chlorwasserstoffsäures Anilin 0.041 - - - 0.511 -
- 2) 1 Gr. Carbanilid und 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol:
Dinitrophenylanilin 1.12 Gr., berechnet: 1.22 Gr.
Kohlensäure 0.1700 Gr., - 0.2075 Gr.

Schon beim ersten Versuche wurde durch die quantitative Analyse bewiesen, dass sehr viel Chlor und Anilin zu wenig gefunden wurde; beide Körper mussten also noch anderweitig vorhanden sein; und in der That findet bei Anwendung von absolutem Alkohol das Chlor zur Bildung von Chloräthyl Verwendung, während sich der zweite Anilinrest $\text{HN} \dots \text{C}_6 \text{H}_5$ in den dunkelgelben bis braunen Mutterlaugen vorfindet, die, nachdem man die Kohlensäure und das Chloräthyl durch Erwärmen daraus vertrieben hat, von den schönen, rothen Nadeln des Dinitrophenylanilins abgegossen und auf dem Wasserbade so lange behandelt werden, bis kein Alkohol mehr entweicht. Der braune Syrup, den man auf diese Weise gewinnt, wird mit Wasser geschüttelt, um das sich stets in geringen Mengen bildende salzsaure Anilin wegzunehmen. Die Waschwässer werden bei dieser Operation schwach roth gefärbt, da sich immer, wenn auch in geringen Quantitäten, Anilinfarbstoffe mitbilden. — Das mit Wasser gewaschene, dunkelgelbe Oel wurde in Aether aufgenommen, filtrirt und nach dem Verjagen des Aethers auf 125° erhitzt, bis es anfang zu verdampfen. Nach dem Erkalten fing die so behandelte Flüssigkeit an, in grossen, breiten Nadeln zu krystallisiren. Die Krystallmasse wurde mit Fliesspapier abgepresst, abermals in Aether gelöst und behandelt, wie vorhin beschrieben. Dieses Mal blieb der Körper aber sehr lange flüssig; die Krysallisation begann erst, wenn sie durch einen Krystall, der in die Flüssigkeit geworfen wurde, eingeleitet wurde. Der Schmelzpunkt der festen Masse lag bei 45° und die damit ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

a. 0.4757 Gr. Subst. ergaben:

1.1069 - CO_2 = 0.30189 Gr. C = 63.4 pCt. C und

0.2769 - H_2O = 0.030766 - H = 6.4 - H.

b. 0.4706 - Subst. ergaben:

1.0880 - CO_2 = 0.2967 - C = 63.1 - C und

0.2758 - H_2O = 0.030644 - H = 6.5 - H.

2) Stickstoffbestimmung:

0.3370 Gr. Subst. lieferten:

0.034331946 Gr. N = 10.2 pCt N.

Wenngleich diese Zahlen zu keiner bestimmten Formel führen, so wird durch dieselben doch mit Bestimmtheit festgestellt, dass sich in der krystallinischen Verbindung der Rest $\text{HN C}_6 \text{H}_5$ des Carbanilids vorfindet.

Freiburg i. B., den 10. September 1877.