

Nädelchen; in Alkohol, Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich, und hinterbleibt aus diesen Lösungen in Form einer verfilzten Masse; es sublimirt zu stark glänzenden, farblosen, feinen Prismen, welche bei 115° C. (uncorr.) schmelzen. — Zwei mit dem reinen Präparat bis jetzt ausgeführte Chlorbestimmungen haben finden lassen: 20.44 pCt., und 20.25 pCt. Chlor, während die Formel: $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot OH$ verlangt: 19.84 pCt. Chlor. —

Die weitere Untersuchung des Chlornaphtols und der anderen, im Vorstehenden vorläufig beschriebenen Verbindungen behalte ich mir vor. Ebenso ist Hr. Fasolt mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die β -Naphtholdisulfonsäuren beschäftigt, und über die Reaction von Phosphorpentachlorid und α -Naphtholsulfonsäure, deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Hrn. Oehler ausgeführt habe, werde ich mir erlauben in einem der nächsten Hefte zu berichten. —

Freiburg, den 26. Juni 1881.

278. W. Will: Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und von Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe.

[Vorgetragen in der Sitzung am 27. Juni vom Verfasser.]

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVII.]

Die Einwirkung von Phosgenas auf Harnstoff ist von Schmidt ¹⁾ untersucht worden. Er erhitzte gewöhnlichen Harnstoff mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd zwei Tage lang auf 100° und erhielt einen Carbonyldiharnstoff, der bei weiterer Digestion mit Chlorkohlenoxyd auf 160° Dicyansäure neben Cyanursäure lieferte.

Ganz anders wirkt das Phosgenas auf Sulfoharnstoffe. Beide reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur meist unter Wärmeentwicklung auf einander.

Das zu meinen Versuchen nöthige Chlorkohlenoxyd habe ich zum Theil nach der vortrefflichen Methode von Wilm und Witschin, zum Theil bei Mangel an Sonnenlicht nach der Methode von Paterno ²⁾ (durch Ueberleiten von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd über Kohle) dargestellt und in abgekühltem Benzol aufgefangen. Auch bei letzterem Verfahren erhält man leicht Lösungen von 20—25 pCt., welche sich lange Zeit unverändert in verkorkter Flasche aufbewahren und sich bequemer handhaben lassen, als das reine Chlorkohlenoxyd.

¹⁾ Journal pr. Chem. N. F. 5, 84.

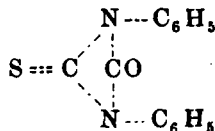
²⁾ Diese Berichte XI, 1888.

1) Einwirkung von Phosgenas auf Sulfocarbanilid.

Wird in Benzol suspendirtes Sulfocarbanilid unter Umrühren mit überschüssiger Phosgenlösung versetzt, so tritt unter Erwärmung fast völlige Lösung und nach einiger Zeit eine starke Salzsäureentwicklung ein. Man giesst die Lösung von dem gallertartigen Rückstand ab, der um so beträchtlicher ist, je höher die Temperatur bei der Reaction gestiegen ist, und wäscht denselben mit kaltem Aether aus. Im Rückstand wurde Carbanilid, Sulfocarbanilid und Triphenylguanidin nachgewiesen. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Substanz in schönen, glasglänzenden Prismen aus, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus Aether constant bei 87° schmilzt. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}N_2SO$.

	Berechnet	Gefunden
C	66.1	66.4 pCt.
H	3.8	4.2 -
N	11.02	10.98 -
S	12.99	13.17 - .

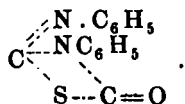
Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Schon beim Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Salzsäure oder Natriumhydrat in alkoholischer Lösung tritt Zersetzung ein. Es scheidet sich in schönen Nadeln krystallisirendes Carbanilid (Schmelzp. 237°) aus, während in der Lösung Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten sind. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak zersetzt sich die Verbindung zu Sulfocarbanilid, das in perlmutterglänzenden Blättchen auskrystallisirt (Schmelzp. 147°) und Harnstoff, der aus dem Filtrat mit Salpetersäure ausgefällt werden kann. Bei Einwirkung von Anilin entsteht glatt Carbanilid und Sulfocarbanilid. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht die Verbindung plötzlich unter Entwicklung von Kohlenoxydsulfid in eine in Benzol leicht lösliche, über 230° siedende Base über, welche durch die Analyse ihres aus der Benzollösung mit Salzsäure gefällten salzsauren Salzes, sowie durch Ueberführung in Carbanilid, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, und in Triphenylguanidin, durch Erwärmen mit Anilin, als das von Weith beschriebene Carbodiphenylimid erkannt wurde. Die fragliche Substanz ist ein Carbonylsulfocarbanilid, das entsteht, indem entweder die beiden Wasserstoffatome der Anilinreste durch die Kohlenoxydgruppe ersetzt werden,



oder indem unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure zunächst die Gruppe COCl an den Schwefel tritt, während sich die doppelte Bindung desselben löst¹⁾, und die so entstandene Sub-

stanz $\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{S} \cdot \text{COCl} \end{array}$ sich unter Abspaltung eines weiteren Moleculs

Salzsäure zersetzt hat, so dass ein Körper von der folgenden Constitution resultirt:



Für die letztere Auffassung spricht der Umstand, dass beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in in wenig Benzol suspendirtes Sulfo-carbanilid zunächst eine klare Lösung entsteht, welche dann plötzlich unter Salzsäureentwicklung zu einer Krystallmasse des Carbonylsulfo-carbanilids geseht, und die Abspaltung von Kohlenoxysulfid beim Erwärmen der Verbindung für sich oder mit verdünnten Säuren und Alkalien. Diese Auffassung schliesst sich an die Liebermann'sche Auffassung von der Constitution der Sulfohydantoine an.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ditolylsulfoharnstoff.

Ganz ebenso wie auf die Phenylverbindung wirkt das Chlorkohlenoxyd auf Ditolylsulfoharnstoff. Wird derselbe mit einer Benzollösung des Phosgens übergossen, so löst sich der grösste Theil auf und bald erstarrt die Lösung, indem sich eine in langen, seidglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 116° bildet. Die Analysen führten zu der Zusammensetzung: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.08	68.30 pCt.
H	4.96	5.47 -
N	9.93	10.36 -
S	11.31	10.89 -

Die Verbindung, das Carbonylsulfocarbtoluidid, ist leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie die Phenylverbindung. Mit Salzsäure oder Kaliumhydrat in Alkohol gekocht, geht sie in Carbotoluidid (Schmelzp. 257°), mit alkoholischem Ammoniak in Sulfocarbtoluidid (175°) und Harnstoff über.

Schon bei längerem Trocknen im Wasserbad, schneller beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt, liefert sie unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid eine schön krystallisirende, bei 60° schmelzende, in

¹⁾ Diese Berichte VII, 10.

Benzol und Aether sehr leicht lösliche Substanz, das Carboditolyimid. $C_{16}H_{14}N_2SO$

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.85 pCt.
H	6.30	6.33

Man erhält die Base in dicken Prismen durch Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Salzsäuregas fällt aus der Lösung in Benzol ein in Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Wasser, wässriger Salzsäure oder Natronlauge erwärmt, geht sie leicht in Ditolylharnstoff über. Die freie Base destillirt unzersetzt bei einer Temperatur oberhalb 230° .

Erwärmt man das Carboditolyimid mit Anilin, verjagt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf und löst den Rückstand in verdünnter heisser Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Chlorhydrat eines Phenylditolyguanidins aus.

Chlorbestimmung des salzsauren Salzes: $C_{21}H_{21}N_3, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.09	10.05 pCt.

Elementaranalyse: $C_{21}H_{21}N_3, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	71.68	71.53 pCt.
H	6.26	6.75 -

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Base durch Kaliumhydrat in farblosen Nadeln gefällt.

Ich habe bei dieser Gelegenheit das Carboditolyimid nach der von Weith (s. o.) zur Gewinnung des Carbodiphenylimids angegebenen Methode (Behandeln des Sulfoharnstoffs in Benzollösung mit Quecksilberoxyd) dargestellt, und dasselbe mit dem, aus Carbonylsulfocarbtoimid erhaltenen identisch gefunden.

Auch mit Monophenylsulfoharnstoff, Diallylsulfoharnstoff u. s. w. verbindet sich Chlorkohlenoxyd schon in der Kälte, doch ist die Untersuchung der Producte noch nicht abgeschlossen. Chlorkohlensulfid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfocarbanilid gar nicht ein. Ebenso wird Carbanilid unter gleichen Umständen weder durch Phosgen noch durch Chlorkohlensulfid verändert.

Es war mir mit Rücksicht auf die von Michler¹⁾ studirte Einwirkung des Phosgengases auf substituirte Aniline, wobei Säurechloride entstehen, indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch die Gruppe $COCl$ ersetzt wird, von Interesse, die Wirkung des Chlorkohlenoxyds auf einen tetrasubstituirten Sulfoharnstoff zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 400.

Ich habe mich indess vergeblich bemüht, einen solchen darzustellen. Auf Aethylanilin wirkt Schwefelkohlenstoff bei langem Kochen unter ganz geringer Schwefelwasserstoffentwicklung ein, aber selbst bei Zusatz von Kaliumhydrat und tagelangem Erhitzen im Wasserbad, waren keine bemerkenswerthen Mengen des Sulfoharnstoffs zu erhalten.

Unter anderem versuchte ich dabei auch die Einwirkung der Jodalkyle auf Sulfofocarbanilid. Es zeigte sich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen eine kräftige Reaction stattfindet. Dieselbe vollzieht sich so, wie dies von Claus¹⁾ und später von Bernthsen und Klinger²⁾ für die Einwirkung von Bromäthyl oder Benzylchlorid auf gewöhnlichen Sulfoharnstoff beschrieben worden ist.

Einwirkung von Jodmethyl auf Sulfofocarbanilid.

Wird Sulfofocarbanilid mit Jodmethyl (gleiche Molecule) am Rückflusskühler erwärmt, so erstarrt der Inhalt des Kölbchens rasch zu einer Krystallmasse, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Das Product ist das jodwasserstoffsäure Salz einer schön krystallisirenden Base, welche durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit Natriumhydrat und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird.

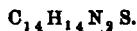
Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 110°.

Die Analyse des jodwasserstoffsäuren Salzes ergab:



	Berechnet	Gefunden	
J	34.24	34.31	33.99 pCt.

Die Elementaranalyse der freien Base ergab:



	Berechnet	Gefunden
C	69.13	69.14 pCt.
H	6.17	6.49 -

Schon bei dem Ausfällen der Base mit Natronlauge aus der salzsauren Lösung tritt ein Geruch nach Mercaptan auf. Während im Sulfofocarbanilid der Schwefel sich durch Erwärmen mit Kaliumhydrat und Bleinitrat leicht nachweisen lässt, ist dieses bei der durch Addition von Jodmethyl entstandenen Base nicht mehr der Fall. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Substanz langsam zersetzt unter Bildung von Carbanilid und Mercaptan, das leicht mit Quecksilberoxyd nachgewiesen werden kann.

Erhitzt man die Substanz für sich im Siedekolben, so geht zunächst Mercaptan über und schliesslich eine hochsiedende Flüssigkeit,

¹⁾ Diese Berichte VII, 136; VIII, 41.

²⁾ Diese Berichte IX, 492; XII, 574.

welche beim Erwärmen mit Salzsäure Carbanilid liefert und als Carbodiphenylimid erkannt wurde. Durch kochende Salzsäure wird die Base fast nicht verändert. Wird sie mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erwärmt, so zersetzt sie sich zu Anilin und Methylmercaptan. Durch Erwärmen von Jodäthyl mit Sulfo-carbanilid entsteht das jodwasserstoffsaurer Salz der entsprechenden Aethylbase. Die Aethylverbindung schmilzt bei 79°, also niedriger, als die Methylverbindung. Im Uebrigen verhält sie sich ganz analog.

Analyse von $C_{15}H_{16}N_2S$:

	Berechnet	Gefunden
C	70.31	69.68 pCt.
H	6.25	6.49 -

Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfo-carbanilid.

Auch Aethylenbromid vereinigt sich mit Sulfo-carbanilid, wenn man beide am Rückflusskühler zusammen erwärmt.

Die Reaction scheint hier in zwei getrennten Phasen zu verlaufen. Zunächst lässt sich eine deutliche Reaction unter Verflüssigung der ganzen Substanz wahrnehmen, ohne dass dabei Bromwasserstoff abgespalten würde, bei längerem Erwärmen entsteht dann plötzlich eine reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Das Reactionsproduct ist sowohl vor, wie nach der Gasentwicklung in Wasser leicht löslich und durch Natriumhydrat wird eine Base gefällt, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung in prachtvollen, irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 136° krytallisirt erhalten wird.

Elementaranalyse von $C_{15}H_{14}N_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.86 pCt.	70.83	71.01 pCt.
H	5.51 -	6.13	5.80 -
S	12.59 -	12.44	- -

Die Substanz ist entstanden aus Sulfo-carbanilid durch Addition von Aethylenbromid unter Abspaltung von 2 Moleculen Bromwasserstoff. Sie unterscheidet sich von der beschriebenen Methylverbindung sehr wesentlich durch eine viel grössere Beständigkeit. Sie verändert sich nicht beim Kochen mit Säuren oder alkoholischem Kali. Während die Methyl- und Aethylbase sich bei der trockenen Destillation leicht in Mercaptan und Carbodiphenylimid spalten, ist die Aethylenbase unzersetzt flüchtig.

Im zugeschmolzenen Rohr wird sie erst bei 200° durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Es wurden neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff reichlich Anilin und ein mercaptanähnlich riechender Körper als Zersetzungsproducte nachgewiesen.

Es ist leicht einzusehen, dass man es hier mit Verbindungen zu thun hat, welche den von Wallach und Bleibtreu¹⁾ und Bernthsen²⁾ beschriebenen Thioimidäthern analog zusammengesetzt sind.

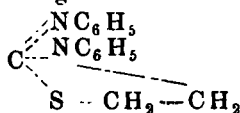
Der Methylverbindung muss die Constitution: $\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \cdots \text{CH}_3 \end{array}$, der

Aethylverbindung die Constitution: $\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_3 \end{array}$ zugeschrieben

werden. Die genannten Verbindungen sind Methyl- resp. Aethyläther einer nach der Formel $\text{HS} \cdots \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \end{array}$ zusammengesetzten

Substanz. Man gelangt mithin durch die mitgetheilten Thatsachen zu der Auffassung, dass entweder das Sulfocarbanilid selbst in dieser Weise constituirt sei oder unter der Einwirkung von Alkyljodiden zunächst in einen so constituirten Körper umgewandelt werde. Der Aethyläther steht zu der von Lange³⁾ dargestellten Diphenylsulfhydantoinsäure in der nämlichen Beziehung wie der Kohlenwasserstoff-Aethan zu der Essigsäure.

Der Aethylenverbindung kommt die Constitution



zu. Sie ist als ein Hydrosulfodiphenylhydantoin aufzufassen und steht zu dem Sulfodiphenylhydantoin in demselben Verhältniss wie ein Amin zu einem Amid.

Bei der Einwirkung des Bromäthylens bildet sich offenbar zunächst die Verbindung $\left(\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \text{Br} \end{array} \right)$. Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, dieselbe zu isoliren.

Auch Glycolchlorhydrin wirkt auf Sulfocarbanilid leicht ein und ich hoffte, auf diesem Wege zu der Verbindung $\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ zu gelangen. Aber die gebildete Base zersetzte sich mit Kaliumhydrat unter Abscheidung von Carbanilid.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1061.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 841.

³⁾ s. Liebermann und Lange. Ueber die Formeln der Sulfhydantoin diese Berichte XII, 1588.

⁴⁾ Dem Phenylsenfölglycolid (Liebermann, Ann. 207, 140) analoge Verbindungen habe ich bis jetzt nicht erhalten können.

Diese Versuche sind indess noch nicht abgeschlossen. Ebenso wie Aethylenbromid so wirkt Propylenbromid auf Sulfocarbanilid und Aethylenbromid auf Sulfocarbtoolid. Ich habe das Hydrosulfoditolylyhydantoin aus Paraditolylsulfocarbamid und Aethylenbromid dargestellt. Es ist eine schöne krystallisierende Base von 115° Schmelzpunkt und zeigt dieselbe Stabilität wie die Phenylverbindung. Sie zersetzt sich nicht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien und destillirt unzersetzt.

279. M. Kutscheroff: Eine Bemerkung zur Frage über die Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Band XII pag. 2331 dieser Berichte habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Hauptprodukt der Oxydation des krystallisirten cholsauren Baryums durch eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure die von Latschinoff Cholecamphersäure¹⁾ genannte Säure sei. Eine nähere Untersuchung aber hat gezeigt, dass es nicht Cholecamphersäure, sondern die Cholsäure Tappeiner's²⁾ war.

0.2032 g der von mir erhaltenen Säure gaben nach der Verbrennung 0.4919 g Kohlensäure und 0.1602 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet	
		für Cholsäure $C_{20}H_{28}O_6$,	für Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$
C	66.01	65.93	60.00 pCt
H	8.75	7.69	8.00

Die Löslichkeit dieser Säure in Aether und Wasser ist folgende:

1 Theil Säure bedarf zur Lösung	3726 Theile absoluten Aether.
1 - - - - -	10 693 - Wasser von 20° C.
1 - - - - -	4 939 - - - 100° C.

Die in Wasser gelöste Säuremenge wurde nicht durch Titiren, sondern durch direkte Wägung des durch Abdampfen erhaltenen Rückstandes bestimmt. Die Dauer der Einwirkung des Aethers hat auf die Löslichkeit in demselben keinen Einfluss: nach einer gewissen Zeit bleibt die in Lösung gegangene Quantität Säure constant.

So war die Concentration der Lösung nach fünfstündigem Stehen folgende: 1 Theil Säure auf 3708 Theile Aether; nach 48 stündigem Stehen: 1 Theil Säure auf 3743 Theile Aether, also ein geringer Unterschied. Ganz anders verhält sich diese Substanz zu Wasser, wobei die Bedingung, unter der die Auflösung vor sich geht, eine grosse

¹⁾ Diese Berichte XII, 1518.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 231.