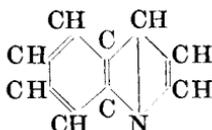


erscheinungen festhalten, welche die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution des Pyridinringes in Chinolinderivaten ins Auge fasste:



oder man wird unter Adoptirung der folgenden Constitutionsformel für das Chinolin:



die Isomerie auf das Vorhandensein des asymmetrischen γ -Kohlenstoffatoms im Pyridinringe zurückführen können.

Wir beabsichtigen übrigens die Versuche von La Coste sowie die von Freydl über das Anachlorchinolin zu wiederholen, um die auf verschiedenen Wegen entstandenen Producte direct mit einander vergleichen zu können.

Ferner haben wir gefunden, wie demnächst ausführlicher mitgeteilt werden soll, dass das Natriumsalz der Orthochinolinsulfonsäure bei der Destillation mit Cyankalium im Vacuum kein Ananitril, sondern glatt Orthocyanchinolin vom Schmelzpunkte 84° bildet. Das Chinolinmetanitril soll ebenfalls aus der zugehörigen Sulfonsäure dargestellt werden, welche wir durch Oxydation des aus *m*-Oxychinolin mit Schwefelphosphor oder aus *m*-Amidophenylmercaptan nach Skraup erhältlichen Metachinolinmercaptans zu gewinnen hoffen.

65. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff.

(Eingegangen am 30. Januar.)

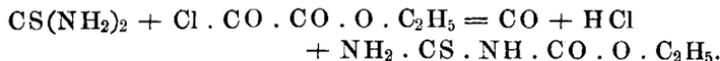
Es sind viele Harnstoff- und Sulfoharnstoffderivate bekannt, bei welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff in den Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten sind. Solche Verbindungen werden direct oder indirect ziemlich leicht erhalten. — Es muss angenommen werden, dass der Wasserstoff der Harnstoff- und Sulfo-

harnstoff-Amidogruppen sich mit derselben Leichtigkeit auch durch andere Radicale und einwerthige Reste wie z. B. $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ u. s. w. vertreten lassen dürfte und dass dabei das Ausbringen neuer, so viel mir bekannt, bis jetzt noch nicht dargestellter Körperreihen zu erwarten steht.

Th. Wilm und G. Wischin¹⁾ haben durch Erwärmung des Harnstoffes mit Chlorkohlensäureäther die erste dahingehörende Verbindung erhalten bei der Reaction:



Darauf wurde durch B. Peitzsch²⁾ bei der Einwirkung von Chloroxalsäureäther auf Sulfoharnstoff ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{SN}_2\text{O}_2$ dargestellt, aber nicht näher untersucht. Die in diesem Falle stattfindende Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgender Formel:



Diese Arbeiten weisen bereits auf die Möglichkeit der Existenz neuer Harnstoff- und Sulfoharnstoffderivate hin, welche in Bezug auf ihre weiteren Reactionen des Interesses nicht bar sind. Meine Versuche sprechen auch für das Bestehen solcher Derivate, und aus vorläufig angestellten Proben kann gefolgert werden, dass 1) Chlorkohlensäureäther auf Sulfoharnstoff einwirkt, wobei im ersten Augenblicke eine Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, welche bei 117° schmilzt und 19.29 pCt., 19.23 pCt. statt der berechneten 19.24 pCt. Chlor enthält, gebildet wird. Der erhaltene Körper ist wahrscheinlich die Chlorverbindung des Peitzsch'schen Körpers, wobei jedoch die Reaction anders, wie bei Peitzsch verläuft; 2) dass Chloraceton auf Sulfoharnstoff einwirkt und den Körper $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ liefert, der bei 126° schmilzt und ein Platinsalz von der Formel $[\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ bildet. Die analytischen Bestimmungen führen bei diesem Körper zu den Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.22	21.02 pCt.
Pt	28.78	28.90 »

3) Dass Chloraceton ebenfalls auf Amide wie z. B. Acetamid, Chloressigäther auf Sulfoharnstoff, aromatische Amine etc. einwirkt. Diese Reactionen erfordern jedoch weitere Erforschung und behalte ich mir weitere Untersuchungen vor. Gegenwärtig theile ich nur die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 150.

²⁾ Diese Berichte VII, 896.

Reactionen des Chloracetons auf Diphenylsulfoharnstoff, welche eingehender festgestellt wurden, mit.

Beim gelinden Erwärmen von 11 g (1 Mol.) Diphenylsulfoharnstoff mit 9.2 g (2 Mol.) Chloraceton im mit Rückflusskühler verbundenen Kolben über dem Drahtnetz findet leicht Auflösung des ersteren statt, worauf plötzlich eine äusserst heftige Reaction auftritt und die Masse sich weit über die Siedetemperatur des Chloracetons erwärmt. Nach der Reaction erstarrt der Inhalt zu einer festen, krystallinischen, schwach braun gefärbten Masse. Das Reactionsproduct löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in siedendem Chloroform, dagegen ist es in Aether und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Aus Wasser und Alkohol lässt es sich in Folge der grossen Auflöslichkeit gar nicht umkrystallisiren, aus Chloroform jedoch krystallisirt es in unregelmässig dicken, farblosen Tafeln. Die Krystalle halten Chloroform zurück, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist, denn beim Trocknen an der Luft wird dasselbe nicht entfernt.

Ein bedeutend reineres Product erhält man beim Erwärmen der oben angegebenen Bestandtheile in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade und ein vollständig reines kann bei der Durchführung der Reaction in kleinem Maassstabe in einem Reagenzrohre in Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses an Chloraceton gewonnen werden, in welchem Falle dasselbe in quadratischen einige Centimeter langen Nadeln krystallisirt. Nach dem Abgiessen des überschüssigen Chloracetons von den Krystallen und nach dem Auswaschen derselben mit Aether erhält man ein chemisch reines Product — während es sonst 2—3mal aus Chloroform umkrystallisirt oder verrieben und mehrere Male mit heissem Aether gewaschen werden muss.

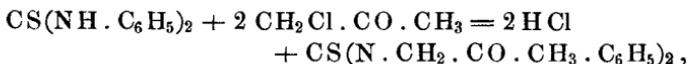
Das rohe, nicht gereinigte Reactionsproduct schmilzt bei 218—220°, gereinigt bei 230—232° (uncorr.) und giebt ein Platindoppelsalz, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Bei der Bestimmung des Chlors, Schwefels und Platins wurden in entsprechenden Producten folgende Resultate erhalten:

Cl	10.91	11.03	10.98	11.23 pCt.
S	10.07	9.89	—	— »
Pt	20.09	20.13	20.10	— »

Das Platinsalz lässt sich nur schwierig ausglühen und muss man zum Feststellen des constanten Gewichtes zur Gebläselampe Zuflucht nehmen. Die oben angegebenen Bestimmungen führen zu den Formeln $C_{16}H_{17}SN_2OCl$ und $C_{32}H_{34}S_2N_4O_2Cl_6Pt$, welche entsprechend erfordern:

Cl	11.04,	S	9.98,	Pt	19.90 pCt.
----	--------	---	-------	----	------------

Ursprünglich glaubte ich, dass die Reaction nach folgender Gleichung stattfinden werde:



doch nimmt dieselbe einen anderen Verlauf und zwar nach der Gleichung:

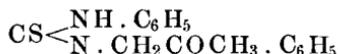


Analog wie es nicht gelungen ist beim Harnstoff mehr wie ein Säureradical in der Amidogruppe zu substituiren, ebenso zeigt die Acetongruppe ein ähnliches Verhalten.

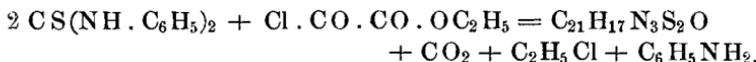
Das Reactionsproduct, welches dem Diphenylacetyl-sulfoharnstoffchlorhydrat $\text{HCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \text{COCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entspricht, zersetzt sich leicht mit Kalilauge und scheidet dabei eine feste Masse aus, welche in Wasser gar nicht, im kalten Alkohol kaum löslich ist. Das rohe Zersetzungsproduct schmilzt bei $140-141^\circ$, erstarrt wieder bei $108-110^\circ$ und liefert nach dreimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol (87 pCt.) einen festen Körper, welcher in langen schwachgelben Säulen schön krystallisirt, bei $139-140^\circ$ (uncorr.) schmilzt und $110-112^\circ$ erstarrt. Die Bestimmung des Schwefels und Stickstoffes hat folgende Zahlen ergeben:

	Gefunden		Berechnet
S	11.01	10.93	11.26 pCt.
N	9.72	9.51	9.85 »

Das Zersetzungsproduct giebt wieder das oben beschriebene Platinsalz mit 20.22 pCt. Platin und ist demnach dieser durch Zerlegung mit Kalilauge aus dem vorhergehenden entstandene Körper Acetyl-diphenylsulfoharnstoff von der Formel:



Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch bemerken, dass eine bis zu einem gewissen Grade ähnliche Reaction — die Einwirkung von Aethoxylychlorid auf Diphenylsulfoharnstoff von M. Stojentin¹⁾ studirt wurde, aber in Folge der geänderten Bedingungen ganz andere Resultate ergeben hat. Die Stojentin'sche Reaction verlief nach folgender Gleichung:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1885, Heft 12—14.

Die Reactionen von Peitzsch und Stojentin müssen als zu weit geführte, zu tief eingreifende betrachtet werden und haben demnach nicht die ersten Producte, welche gefasst und abgeschieden werden können, sondern die Endproducte ergeben.

Lwow. Januar 1888. Chem. Technisches Laboratorium
der k. k. Technischen Hochschule.

66. Bernhard Ledermann: Zur Kenntniss der Tetrabenzylphosphonium-Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXXV.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Zur Darstellung der tertiären und quartären Phosphorbasen in der Benzylreihe, die bis jetzt noch immer fehlten, und die ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Hofmann zum Gegenstand meiner Versuche machte, lag es nahe, auf die Darstellung der tertiären Phosphine der Fettreihe zurückzugreifen, da sich die Benzylgruppe, mit dem CH_2 -Rest am Phosphor gebunden, viel mehr als aliphatisches, denn als aromatisches Radical verhält; dies hatte schon die Darstellung des Mono- und Dibenzylphosphins gezeigt, die der des Mono- und Dimethylphosphins analog verlaufen war. Meine Bemühungen gingen also dahin, die beiden fehlenden Benzylphosphine nach dem von A. W. Hofmann in der Fettreihe eingeschlagenen Verfahren¹⁾ aus Jodphosphonium und dem Alkohol darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden 1 Molekül Jodphosphonium und 3 Moleküle Benzylalkohol, die genau 1 Gewichtstheil des ersteren und 2 Gewichtstheilen des letzteren entsprechen, in einem Glasrohr eingeschlossen, wobei man zweckmässig den Benzylalkohol, der schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodphosphonium eine heftige Reaction giebt, in einem besonderen engeren, oben etwas ausgezogenen Röhrchen getrennt vom Jodphosphonium in das Digestionsrohr einführt. Nach 6—8stündigem Erhitzen auf 100° war die erkaltete Röhre von weissen, oft wunderschön ausgebildeten Krystallen erfüllt. Dieselben lösten sich sehr schwer in Wasser, leichter in Chloroform, Aether und Alkohol und zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus letzterem den constanten Schmelzpunkt von 191° C. Beim Stehen an der Luft,

¹⁾ Diese Berichte IV, 205.