

entspricht oder wenn man vielleicht die Säure von 1.189 spec. Gew. nimmt. In letzterem Falle bildet sich dann eine gewisse Menge Hydrochlorchinin, das in Natronlauge unlöslich ist und erst beim längeren Erhitzen wieder verschwindet, indem es unter Entwicklung von Chlormethyl in Hydrochlorapochinin übergeht.

Dass sich bei diesem Process ein Isomeres vom Chinin bilden soll, wie Lippmann und Fleissner zur Erklärung ihrer Resultate behaupten, würde wohl noch nachzuweisen sein.

**260. Emil Fromm: Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel.  
Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids.**

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Alkylierungen verlaufen oft bei Verwendung von Jodmethyl glatt und rasch, bei Verwendung von Halogenäthyl-, -propyl etc weniger rasch und unvollständig <sup>1)</sup>. Ganz besonders fallen diese Thatsachen bei der Alkylierung des Trimethyltrimethylentrisulfons in die Augen, welches nach den Beobachtungen von Baumann und Fromm <sup>2)</sup>, durch Jodmethyl und Kalilauge schon in der Kälte quantitativ in sein trimethylirtes Derivat übergeführt wird, während dieselbe Substanz durch Jodäthyl oder Jodallyl und Kalilauge selbst bei Anwendung von Wärme nur zum Theil vollständig alkylirt und durch kohlenstoffreichere Radicale der aliphatischen Reihe gar nicht substituirt werden kann <sup>3)</sup>. Obwohl nun die Reactionsfähigkeit der Halogenalkyle bei jenen Versuchen im Allgemeinen mit steigendem Moleculargewicht abnimmt, ist sowohl von Camp's (l. c. S. 245) als auch von Lomnitz (l. c. S. 1676) eine Ausnahme von dieser Regel für das Benzylchlorid constatirt worden. Das Benzylchlorid nähert sich in seinem Verhalten am meisten dem Halogenmethyl; Alkylierungen verlaufen bei Verwendung von Benzylchlorid meist glatt und quantitativ. Ganz besonders gute Erfahrungen sind bei der Verwendung von Benzylchlorid da zu machen, wo Sulfhydrylgruppen mit Halogenalkyl und Natronlauge alkylirt werden können, so dass es fast den Anschein gewinnt, als wenn der Benzylrest eine gewisse Neigung zum Schwefel besitze. Als Beispiele solcher Benzylierungen am Schwefel, welche quantitativ, rasch und bei niederer Temperatur verlaufen, mögen die

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Fromm, über Disulfone und Trisulfone, Ann. d. Chem. 248, 148, ferner Baumann und Fromm, diese Berichte 22, 2608, ferner Camps, über das Trimethylentrisulfon, diese Berichte 25, 238 ff. und Lomnitz, über das Trimethyltrimethylentrisulfon, diese Berichte 27, 1673.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2608. <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1673.



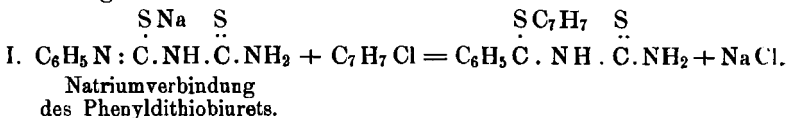
Erwärmung Trübung der Flüssigkeit ein und es entsteht ein reichlicher krystalliner Niederschlag. Eine Prüfung dieser Ausscheidung ergibt, dass dieselbe aus Kochsalz und Benzylsulfid besteht. Das letztere schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 49—50° und liefert bei der Analyse 14.43 pCt. Schwefel, während die Theorie 14.91 pCt. erfordert. Aus den alkalischen Laugen, welche von dieser Ausscheidung abfiltrirt werden, kann durch wässrige Salzsäure ein neuer Körper  $C_{15}H_{13}N_3S$  niedergeschlagen werden, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 190° schmilzt, sich leicht in alkoholischem Kali und garnicht in wässriger Lauge löst.

Analysen: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3S$ .

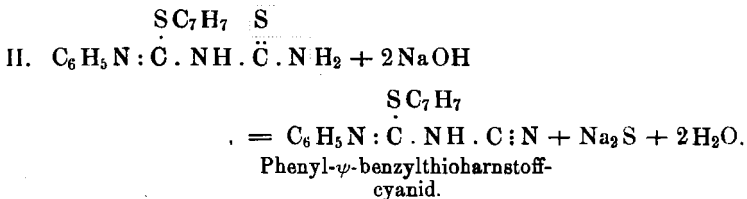
Procente: C 67.45, H 4.87, N 15.69, S 11.98.

Gef. » » 67.78, » 5.24, » 15.73, 15.33, » 12.23.

Dieser Körper verdankt seine Entstehung einer Reihe von Reactionen, welche nebeneinander verlaufen und durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:



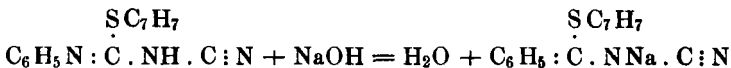
Nach dieser Gleichung ist der Körper an einem Schwefelatom benzylirt worden.



Durch zwei Moleküle Natronlauge wird der benzylirten Verbindung Schwefelwasserstoff entzogen und Natriumsulfid gebildet. Das Alkalisulfid würde aber rückläufig das entstehende Cyanamidderivat wieder schwefeln, wenn nicht überschüssiges Benzylchlorid zugegen wäre, welches nach der Gleichung



allen Schwefel unlöslich als Benzylsulfid zu Boden schlägt. Ein weiterer Ueberschuss von Alkali hält nach der Gleichung

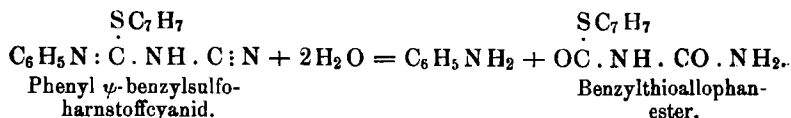


das neu entstandene Product in Lösung. In der That verläuft die Reaction am besten und glatteiten, wenn man den obigen Gleichungen entsprechend auf 1 Molekül des Phenylthiobiurets 3 Moleküle Benzylchlorid und 4 Moleküle Natronlauge zur Anwendung bringt. Das neu entstandene Product ist ein Derivat sowohl des Cyanamids als

auch eines substituirten  $\psi$ -Sulfoharnstoffes und man könnte dasselbe als Phenyl- $\psi$ -benzylsulfoharnstoffcyanid bezeichnen. Dass der neuen Verbindung in der That die Formel

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\overset{\text{SC}_7\text{H}_7}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}$$

zukommt, lässt sich leicht durch eine Spaltung derselben mit concentrirter Salzsäure erweisen. Kocht man dieselbe kurze Zeit mit Salzsäure, so nimmt sie 2 Moleküle Wasser auf und spaltet Anilin ab.

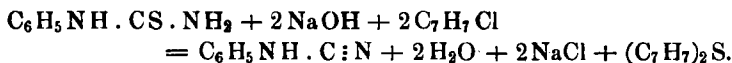


Das Anilin wurde aus der salzsauren Lösung abgeschieden und in Benzanilid zur Identificirung übergeführt; der unlöslich abgeschiedene Körper entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{O}_2$ , schmilzt bei  $179-180^\circ$ , ist löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und alkoholischer Kalilauge und ist nichts anderes als Allophansäurethiobenzylester.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{O}_2$ .  
 Procente: C 51.43, H 4.76, S 15.24, N 13.33, O 15.24.  
 Gef. » » 52.05, 51.86, » 5.45, 5.1, » 15.24, » 13.57.

Bei der Behandlung mit Ammoniak auf dem Wasserbade zerfällt dieser Allophansäurethiobenzylester leicht unter Abspaltung von Benzylmercaptan einerseits und von Biuret andererseits. Die durch ein nasses Filter filtrirte wässrige Lösung giebt deutlich die Biuretreaction.

Um mich zu überzeugen, ob sich die Reaction, bei welcher Benzylchlorid als entschwefelndes Mittel wirkt, verallgemeinern lässt, habe ich mit dieser Methode noch einige andere Körper entschwefelt. Lässt man auf Phenylsulfoharnstoff je 2 Moleküle Natronlauge und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einwirken, so vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction, welche der folgenden Gleichung entspricht:

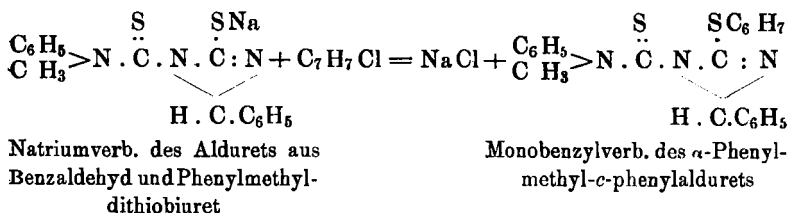


Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung scheiden sich unlöslich ab Kochsalz und Benzylsulfid, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei  $49-50^\circ$  schmilzt und 14.73 pCt. Schwefel enthält, während von der Theorie 14.91 pCt. gefordert werden. In der alkalisch-alkoholischen Lösung verbleibt das entschwefelte Product. Dasselbe wird durch Salzsäure niedergeschlagen, in wenig wässriger Kalilauge gelöst und mit Essigsäure gefällt. So erhält man rein das von A. W. Hofmann (diese Berichte 3, 266 und 18, 3220) bereits beschriebene Phenylcyanamid (Cyananilid),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}$ , welches bei

47° schmilzt, mit Krystallwasser krystallisirt und desselben nicht ohne Zersetzung beraubt werden kann. Da die Eigenschaften dieses wasserhaltigen Productes, welche A. W. v. Hofmann (l. c.) beschreibt, für die Analyse nicht gerade günstig sind, habe ich das Phenylcyanamid in Alkali gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Auf diese Weise entsteht glatt eine neue Verbindung, welche alkalionlöslich ist. Dieselbe stellt das Benzoylphenylcyanamid dar, schmilzt bei 118°, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, ist wasserfrei und entspricht der Formel  $C_6H_5N(CO C_6H_5) \cdot C : N$ , für welche sich 12.61 pCt. Stickstoff berechnen, während bei der Analyse 12.59 pCt. Stickstoff gefunden wurden.

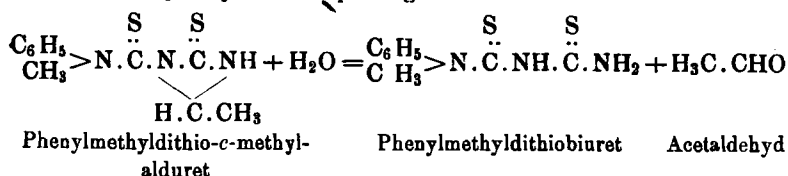
Aehnlich wie diese Reaction verläuft auch die Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffes mit Benzylchlorid und Natronlauge. Auch hierbei bilden sich Benzylsulfid und Kochsalz, aber das entschwefelte Product  $C_6H_5N : C : NC_6H_5$  besitzt keine sauren Eigenschaften mehr und bleibt daher nicht in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Durch diesen Umstand wird die Schnelligkeit der Durchführung der Reaction sehr beeinträchtigt und das bei dieser Reaction entstandene Carbodiphenylimid bleibt längere Zeit in Berührung mit der wasserhaltigen alkalischen Flüssigkeit. Hierbei nimmt das Carbodiphenylimid leicht ein Molekül Wasser auf und bildet Diphenylharnstoff vom Schmp. 238°, welcher in der That isolirt wurde und 13.04 pCt. Stickstoff bei der Analyse lieferte, während die Theorie 13.21 pCt. Stickstoff verlangt. Also hat auch in diesem Falle eine Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffes stattgefunden, nur hat das neu entstandene Derivat sich in der Reactionsflüssigkeit selber weiter verändert.

Bei den Studien, welche ich mit Hrn. Dr. E. Junius über die Derivate des Phenylmethyldithiobiurets<sup>1)</sup> gemacht habe, sind wir wider Erwarten einer Entschwefelung durch Benzylchlorid und Alkali begegnet. Während die Condensationsproducte des Phenylmethyldithiobiurets mit Aceton und Benzaldehyd bei der Behandlung mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung glatt am Schwefel benzylirt werden, z. B.

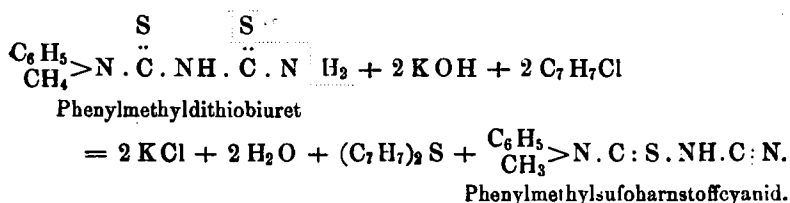


<sup>1)</sup> Vergl. E. Junius, Inaug.-Diss., Würzburg 1895, und diese Berichte 28, 1096 u. 1102.

verhält sich das Condensationsproduct des Phenylmethyldithiobiurets mit Acetaldehyd, das Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret ( $\alpha$ -Phenylmethyl-*b*,  $\sigma$ -[1,1-äthan]-dithiobiurimin), in anderer Weise. Dasselbe unterliegt bei der Behandlung mit Alkali augenscheinlich in erster Phase einer hydrolytischen Spaltung:



und das dabei zurückgebildete Phenylmethyldithiobiuret wird in zweiter Phase durch Benzylchlorid und Alkali entschwefelt.



Merkwürdig ist dabei, dass das so entstehende Cyanamidderivat nicht so leicht, wie das analoge vom Phenylmethyldithiobiuret abgeleitete, weiter benzylirt wird, obwohl die Möglichkeit dazu noch vorhanden ist.

Löst man nämlich das Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret in alkoholischem Alkali und setzt Benzylchlorid hinzu, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nur Alkalichlorid und Benzylsulfide aus. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingedampft, der Rückstand erst mit Dampf und dann mit Eiswasser behandelt. So resultirt eine mürbe Masse, welche sich leicht in Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Aether eine neue Verbindung in Nadeln vom Schmp. 210° gefällt. Diese Nadeln entsprechen der Formel  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{N} \cdot \text{C} : \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{N}$  und sind demnach Phenylmethylsulfoharnstoffcyanid, welches unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Aether ist.

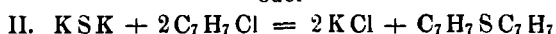
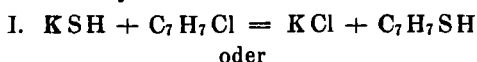
Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ .

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.98, S 16.75.

Gef. » » 56.81, » 4.98, » 21.71, » 16.70.

Bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Entschwefelungsreactionen scheint das Alkali die entschwefelnde Rolle zu spielen. Diese Reaction ist aber sehr leicht umkehrbar, da aus den Lösungen der Sulfoharnstoffe und Thiobiurete in Alkalien durch Salzsäure die

geschwefelten Producte wieder unverändert ausgefällt werden können. Hierbei wird der grösste Theil der Sulfoharnstoffe und Thiobiurete wiedergewonnen, während nur ein geringer Theil eine Zersetzung erleidet, welche sich durch eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der alkalischen Lösungen zu erkennen giebt. Soll die Entschweflung aber eine endgültige sein, so muss der Schwefel dem Alkali entzogen und in unlöslicher Form niedergeschlagen werden und das kann sehr passend und bei niedriger Temperatur durch Benzylchlorid nach einer der Gleichungen



geschehen. Es empfiehlt sich in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung II entsprechen, zu arbeiten, da das Benzylsulfid wegen seiner Krystallisirbarkeit und seiner Unlöslichkeit in Alkalien leichter abgeschieden werden kann als das Mercaptan oder dessen Disulfid. Die bei diesen Reactionen beobachtete Neigung der Benzylgruppe zum Schwefel gewinnt an Interesse durch die jüngst von Otto und Gustav Fischer (diese Berichte 28, 879) einerseits und Otto Dimroth und Johannes Thiele (diese Berichte 28, 914) andererseits veröffentlichten Beobachtungen. Diese Forscher erhielten bei der Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat und *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauffolgendes Entzinnen mit Schwefelwasserstoff statt der erwarteten schwefelfreien Producte *o*- und *p*-Diamidobenzylsulfid. Demnach kommt nicht nur der Benzylgruppe selbst, sondern auch den substituirtten Benzylgruppen eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Schwefel zu.

Freiburg i. Bg. Chem. Lab. der med. Fac. (Prof. Dr. E. Baumann) im Mai 1895.

## 261. O. Wallach: Ueber Limonennitrosochloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In seiner letzterschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> theilt Hr. v. Baeyer durch Dr. Villinger ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen von *d* Limonennitrosochlorid mit<sup>2)</sup>, welche »allerdings nicht genau, aber doch so weit stimmen, dass an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl gezweifelt werden kann«<sup>3)</sup>. Ich möchte in Bezug

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 63.).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 652.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 649.