

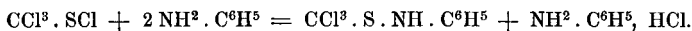
leichter angegriffen wird als der feste, also nicht etwa durch Zersetzung des letztern gereinigt werden kann, so mußte auf seine Isolirung verzichtet werden.

Die Analyse ergab 7,20 pC. C, 21,50 pC. S und 71,42 pC. Cl, d. i. auf 1 Atom C 1,12 S und 3,35 Cl. Die flüssige Verbindung enthält also weniger Schwefel und mehr Chlor, als die feste  $C^2S^3Cl^6$ , mit welcher sie gemengt ist.

## 65) Ueber die Einwirkung von Amiden auf $CSCl^4$ und $CSCl^2$ ;

von *Demselben*.

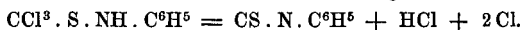
Löst man *Perchlormethylmercaptan* in Aether und fügt tropfenweise, unter Kühlung, *Anilin* hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist, so werden auf 1 Molecul  $CSCl^4$  genau 2 Molecule Anilin verbraucht und die Hälfte desselben als salzsaures Salz niedergeschlagen. Weiterer Zusatz von Anilin vermehrt die Fällung nicht. Es hat demnach folgende Umsetzung stattgefunden :



Trennt man die ätherische Lösung von dem salzsauren Anilin durch Filtriren oder durch Schütteln mit Wasser und läßt den Aether verdunsten, so bleibt eine hell braungelbe ölige Flüssigkeit von starkem und unangenehmem, eigenthümlich aromatischem Geruch zurück, welche sich an der Luft allmählig dunkler färbt und bereits bei der Temperatur des Wasserbades zersetzt wird, indem Ströme von Chlorwasserstoffgas entweichen, starker Geruch nach Phenylsenföl auftritt und schließlicb Verkohlung stattfindet. Da die Eigenschaften der

Substanz wenig zur Analyse einladen, so versuchte ich Derivate derselben darzustellen, welche gröfsere Garantien der Reinheit böten.

Als dieselbe mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali erwärmt wurde, verschwand der ihr eigenthümliche Geruch und es trat dafür der des Phenylsenföls auf, dessen Dämpfe von der entweichenden schwefligen Säure fortgeführt wurden. Es hinterblieb eine geringe Menge einer klebrigen Substanz. Sulfonsäuren schienen nicht entstanden zu sein. Vermuthlich wird durch das schwefligsaure Kali nur Abspaltung von Chlor und Salzsäure bewirkt, nach der Gleichung :



Salpetersäure wirkt selbst in grofser Verdünnung (spec. Gewicht 1,1) beim Erwärmen äufserst stürmisch auf das Anilid ein; es entweichen Kohlensäure und Stickstoff, der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt und es entstehen nitrirte Phenole.

Ein wohlcharakterisirtes Derivat erhält man hingegen aus dem Product der Einwirkung von Anilin auf Perchlormethylmercaptan durch alkoholisches Kali oder Ammoniak. Fügt man dieses Reagens unmittelbar zu der ätherischen Lösung, in welcher man die Verbindung  $\text{CCl}^3 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  bei ihrer Darstellung erhalten hat, und schüttelt mit Wasser, so bleibt beim Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht eine krystallisirte Verbindung zurück, welche noch mit braunen schmierigen Nebenproducten gemengt ist. Man reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem sie nicht ganz leicht löslich ist und aus dem sie beim Erkalten in dünnen verfilzten Nadelchen anschiefst. Löst man hierauf in Aether, welcher sie sehr reichlich aufnimmt, und überläfst der Verdunstung, so erhält man ziemlich grofse, wohlausgebildete Prismen, die meist noch einen leichten Stich ins Bräunliche zeigen und am Licht sich stärker färben.

0,1756 Grm. gaben 0,2625  $\text{CO}^2$  und 0,0451  $\text{H}^2\text{O}$ .

0,2173 Grm. gaben 0,3258  $\text{CO}^2$  und 0,0568  $\text{H}^2\text{O}$ .

0,2493 Grm. mit  $\text{HNO}^3$  und  $\text{AgNO}^3$  auf  $300^\circ$  erhitzt gaben 0,2762  $\text{BaSO}^4$ , 0,3326  $\text{AgCl}$  und 0,0057  $\text{Ag}$ .

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}^7\text{H}^6\text{SCl}^2\text{O}$
C	40,77	40,89	—	40,20
H	2,86	2,90	—	2,88
S	—	—	15,22	15,31
Cl	—	—	33,76	33,98
O	—	—	—	7,66.

Hieraus ergibt sich für die neue Verbindung die Constitution  $\text{CHCl}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ . In dem  $\text{CCl}^3 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  ist unter dem Einfluß des Alkali's  $\text{NH}$  gegen  $\text{O}$  ausgetauscht, und gleichzeitig, durch eine reducirende Wirkung des Alkohols,  $\text{Cl}$  durch  $\text{H}$  ersetzt. Ihre Zusammensetzung dient der für das Anilid angenommenen Formel zur Bestätigung.

Dieses Anilid ist aber nicht das Endproduct der Reaction zwischen Perchlormethylmercaptan und Anilin. Zwar hört, wenn 2 Molecule des letztern zu der ätherischen Lösung von 1 Molecul des Chlorschwefelkohlenstoffs gefügt worden sind, die Ausscheidung von salzsaurem Salz auf und überschüssig zugesetztes Anilin kommt zunächst nicht zur Wirkung. Läßt man aber das Lösungsmittel verdunsten, so vollendet sich die Reaction, die zurückbleibende Masse wird, wenn man etwa 6 Molecule Anilin auf 1 Molecul  $\text{CSCl}^4$  angewendet hat, allmählig fest und nimmt eine dunkelgelbe Farbe an. Zweckmäßiger ist es, einen Ueberschuß von Anilin zu nehmen. Man kocht nun die unter der Siedehitze des Wassers schmelzende Masse wiederholt mit Wasser und hierauf mit verdünnter Salzsäure aus, wodurch neben salzsaurem Anilin ein schwerlösliches Salz in Lösung geht, welches beim Erkalten auskrySTALLISIRT. Dieses, das Hauptproduct der Reaction, ist nichts Anderes, als salzsaures *Triphenylguanidin*. Aus den wässrigen Lösungen erhält man dasselbe sogleich nahezu farblos,

aus den sauren hingegen stark gefärbt durch eine ihm anhaftende gelbe Substanz, welche in Wasser unlöslich, in Säuren dagegen etwas löslich ist. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es sich bedeutend leichter löst, als in Wasser; die Verunreinigungen, welche ebenfalls leicht in Alkohol löslich sind, bleiben hierbei in den Mutterlaugen. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde die Basis durch Alkali gefällt und aus Alkohol krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu  $143^{\circ}$  gefunden, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Merz und Weith und von Hofmann über das von ihnen aus Diphenylschwefelharnstoff dargestellte Triphenylguanidin, mit welchem die aus dem Chlorschwefelkohlenstoff erhaltene Base auch in allen anderen Eigenschaften übereinkommt.

Zur Analyse diente die freie Base :

0,2224 Grm. gaben 0,6445  $\text{CO}^2$  und 0,1258  $\text{H}^2\text{O}$ .

0,2373 Grm. gaben 0,6895  $\text{CO}^2$  und 0,1307  $\text{H}^2\text{O}$ .

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{N}^3$
C	79,02	79,23	79,43
H	6,28	6,12	5,92
N	—	—	14,63

In dem Platindoppelchlorid wurden gefunden 19,86 pC. Platin (berechnet 20,02 pC.).

Hat man die Masse, welche bei der Einwirkung des Anilins auf Chlorschwefelkohlenstoff erhalten wurde, zunächst mit Wasser extrahirt, so ist alles unzersetzte Anilin in Lösung gegangen, da die bei der Reaction entstandene Chlorwasserstoffsäure sich seiner, als der stärksten Basis, zunächst bemächtigt, zieht man nun mit Salzsäure aus, so ist die erhaltene Flüssigkeit frei von Anilinsalz; sie enthält aber neben dem schwerlöslichen Salz des Triphenylguanidins noch ein anderes, leichtlösliches, welches in den Mutterlaugen zurückbleibt und dessen Basis durch Alkalien in Flocken ausgeschieden wird,

welche unter Wasser schmelzen. Dieses Product, welches nur in geringer Menge auftritt, wurde an seinen charakteristischen Reactionen leicht als *Thioanilin* erkannt: an der orangegelben Färbung, welche die Salzlösungen einem Fichtenspahn ertheilen, sodann durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali, Platinchlorid (Merz u. Weith, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871).

Um die in Wasser und Salzsäure unlöslichen Producte zu untersuchen, mußte etwas anders verfahren werden, als oben angegeben, da dieselben durch kochende Salzsäure eine theilweise Zersetzung erleiden, welche durch Auftreten des Geruchs nach Phenylsenföl angezeigt wird. Es wurde daher nach dem Auskochen mit Wasser in heißem Alkohol gelöst. Es bleibt dabei pulveriger Schwefel zurück, dessen Gewicht indeß wenig mehr als die Hälfte des in dem angewendeten Chlorschwefelkohlenstoff enthaltenen beträgt. Der Rest desselben findet sich in Verbindung, theils im Thioanilin, theils in den im Alkohol gelösten Producten, neben Triphenylguanidin. Um dieses zu trennen, wurde die alkoholische Lösung nach völligem Erkalten mit Salzsäure versetzt und dann in viel Wasser gegossen, wobei es als salzsaures Salz in Lösung bleibt, während die schwefelhaltigen Substanzen in flockigen zusammenballenden Massen sich ausscheiden. Dieselben wurden in starkem Alkohol gelöst, der sie sehr leicht aufnimmt. Beim Verdunsten dieser Lösung zeigte sich, daß ein Gemisch vorlag von einer amorphen gelben Masse, welche als glasiger Ueberzug der Gefäßwände zurückblieb, mit einer farblosen krystallisirbaren Substanz. Eine Trennung beider gelang in der Weise, daß man in Alkol löste und hierauf Schwefelkohlenstoff und etwas Wasser hinzusetzte, so daß zwei Schichten entstanden. Der Schwefelkohlenstoff enthielt hauptsächlich den amorphen, der verdünnte Weingeist den krystallisirbaren

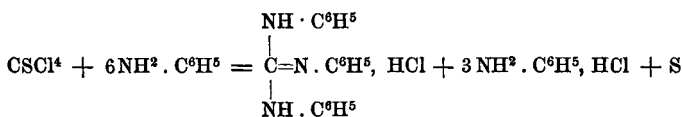
Körper. Durch wiederholte Theilung zwischen den genannten beiden Lösungsmitteln gelang es, wenn auch unter großem Verlust, jeden von ihnen annähernd rein zu erhalten.

Der eine war leicht als *Diphenylschwefelharnstoff* zu erkennen; es genügte hierzu die Umwandlung in Phenylsenföl durch Kochen mit Säuren und die von Hofmann studirte sehr charakteristische Reaction, welche der Diphenylschwefelharnstoff mit Jod zeigt (Entfärbung der Jodlösung, Ausscheidung von Schwefel, Entstehung von Phenylsenföl und jodwasserstoffsauerm Triphenylguanidin). Der andere wurde von einem Rest des Harnstoffs dadurch befreit, dafs man durch Erhitzen mit Salzsäure diesen in Anilin und Phenylsenföl spaltete und letzteres mit den Wasserdämpfen wegkochte. Man erhält so eine unter 100° schmelzende, nach dem Erkalten glasartige spröde durchscheinende Masse von bräunlichgelber Farbe. Ich zweifle nicht, dafs dieser Körper identisch ist mit dem, welchen Merz u. Weith neben Thioanilin beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhielten und welcher aus 2 Moleculen Thioanilin durch Eintritt von S für 2 H entstanden ist, obgleich ich bei der Schwefelbestimmung (ausgeführt durch Glühen mit Kalk in Sauerstoff\*) statt der für die Zusammensetzung  $C^{24}H^{22}N^4S^3$  sich berechnenden 20,78 nur 17,72 pC. S fand; die Substanz konnte ihrer Darstellung nach leicht noch Verunreinigungen enthalten, ohne dafs diese sich äußerlich kenntlich machten.

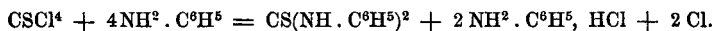
Fasst man Alles zusammen, so ergiebt sich für die Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Perchlormethylmercaptan Folgendes. Es gehen zwei Reactionen neben einander her, von denen die vorwaltende diese ist :

---

\*) Die Oxydation mit Salpetersäurehydrat bei 300° nach Carius gab stets eine um ein Erhebliches zu geringe Menge Schwefelsäure; es beweist dieses, dafs der Schwefel in das Phenyl eingetreten ist.



In der anderen entsteht aus dem  $\text{CSCl}^4$  Diphenylschwefelharnstoff, als wäre  $\text{CSCl}^2$  zur Anwendung gekommen, indem 2 Atome Chlor in anderer Weise verwendet werden :

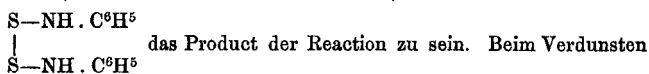


Dieselben werfen sich nämlich, zusammenwirkend mit dem in der ersten Reaction frei werdenden Schwefel, auf einen Theil des Anilins, demselben Wasserstoff entziehend, an dessen Stelle die äquivalente Menge Schwefel tritt; es entsteht Thioanilin und geschwefeltes Thioanilin \*).

Gegen Anilin verhält sich also das Perchlormethylmercaptan im Wesentlichen so, daß unter Ausscheidung des Schwefels dasselbe Product entsteht, als hätte man  $\text{CCl}^4$  angewendet. Von Hofmann wurde durch Einwirkung des letzteren auf Anilin in der That Triphenylguanidin erhalten. Freilich war dasselbe verschieden von dem aus Diphenylschwefelharnstoff dargestellten, während das aus Chlorschwefelkohlenstoff gewonnene mit diesem unzweifelhaft identisch ist.

---

\*) Zur Bestätigung der oben gegebenen Erklärung für das Auftreten dieser beiden geschwefelten Basen habe ich direct untersucht, ob Chlor und Schwefel, wenn gleichzeitig vorhanden, also in Gestalt von Chlorschwefel, Anilin in Thioanilin verwandeln. Ich wendete den gewöhnlichen Chlorschwefel  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  an, in der Meinung, daß die Hälfte des Schwefels sich abscheiden, die andere Hälfte aber für Wasserstoff eintreten werde. Als Anilin zu in Aether gelöstem Chlorschwefel getropft wurde, war der Erfolg nur insofern ein anderer, als überhaupt kein Schwefel niederfiel. Neben salzsaurem Anilin, welches sich unlöslich ausschied, scheint also

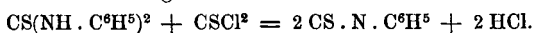


der ätherischen Lösung, welche dasselbe enthalten mußte, hinterblieb eine zähe braune Masse, welche in Salzsäure unlöslich war und damit digerirt verkohlte.

Da indeß nur *ein* vom Anilin sich ableitendes (symmetrisches) Triphenylguanidin denkbar ist, so kann diese Verschiedenheit nur darauf beruhen, daß bei der verhältnißmäßig hohen Temperatur, bei der die Umsetzung mit dem Chlorkohlenstoff erfolgt, eine Wanderung eines Phenylradicals eintritt.

Das *Sulfocarbonylchlorid* erzeugt mit den basischen Amiden (wahrscheinlich ausnahmslos) *Senföle*. Läßt man zu einer Lösung desselben in Aether Anilin tropfen, so lange, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, trennt von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin und destillirt den Aether ab, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche bereits am Geruch sofort als Phenylsenföl zu erkennen ist. Die charakteristischen Eigenschaften desselben (Verhalten zu Ammoniak, zu Anilin) und der mit den Angaben übereinstimmende Siedepunkt ließen eine Analyse überflüssig erscheinen.

Wendet man einen Ueberschuß von Anilin an, welcher sich mit dem Senföl verbinden kann, so erhält man natürlich aus dem  $\text{CSCl}_2$  Diphenylschwefelharnstoff, dasselbe Product also, als wenn man  $\text{CS}_2$  auf Anilin reagiren läßt. Man kann aber auch diesen Harnstoff wieder in das Senföl zurückverwandeln, wenn man denselben mit einem Ueberschuß von Sulfocarbonylchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt :



Mit gleicher Leichtigkeit, wie das Anilin, wirkt Aethylamin auf das Sulfocarbonylchlorid. Uebergießt man letzteres mit Wasser und fügt vorsichtig unter Umschütteln eine Lösung von Aethylamin hinzu, bis Farbe und Geruch des  $\text{CSCl}_2$  verschwunden sind, so tritt sogleich der charakteristische Geruch des Aethylsenföls hervor. Diese Reaction, welche sich sehr leicht auch als Vorlesungsversuch ausführen läßt, ist für den Vortrag der organischen Chemie sehr erwünscht, da die nicht aromatischen Senföle, welche doch zuerst besprochen zu wer-



den pflegen, bisher nur auf einem wenig einfachen Wege erhalten wurden.

Das Sulfocarbonylchlorid bietet aber auch die Möglichkeit der Darstellung solcher Senföle, welche bisher überhaupt nicht erhalten werden konnten. Es sind Untersuchungen im Gange über die Einwirkung desselben auf Amidbenzoësäure, welche, wie ich erwartete, zu der *Senfölbzenzoësäure*  $\text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO}^2\text{H}$  geführt] haben und über die demnächst berichtet werden soll. Nicht bestätigt hat sich dagegen die Hoffnung, aus dem Benzamid ein Benzoylsenfö zu erhalten.

## 66) Umwandlung von Nitrokörpern in Sulfonsäuren ;

von *Demselben*.

Bei einer Darstellung des von mir beschriebenen nitroformendisulfonsauren Kali's  $\text{CH}(\text{NO}^2)(\text{SO}^3\text{K})^2$ , welches bei Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chlorpikrin entsteht \*), fand Herr Dr. Krause, als er um die Ausbeute zu vermehren längere Zeit im Wasserbade digerirte, daß bei solchem Verfahren im Gegentheil die Menge des Salzes sich erheblich vermindert und dafür ein leichter lösliches und besser krystallisirendes Salz auftritt, welches die Nitrogruppe nicht mehr enthält. Die Analyse ergab dafür die Zusammensetzung des *formentrisulfonsauren* Kali's  $\text{CH}(\text{SO}^3\text{K})^3 + \text{H}^2\text{O}$ .

\*) Diese Annalen **161**, 153.