

kohlte. — Da der Schmelzpunkt des Parachloranilins als bei 64° liegend angegeben wird (jetzt nimmt man 70—71° an), so prüfte ich das von mir als Nebenprodukt gewonnene Paranitrophenetol sehr sorgfältig auf Chlor, es konnte aber keine Spur davon aufgefunden werden; somit ist an der Bildung des Aethers nach der angegebenen Methode kein Zweifel. Parachloranilin und Ammoniak konnten von mir niemals in dem Röhreninhalte nachgewiesen werden; die Reaktion ist also in den Röhren nicht so tiefgreifend als in der Retorte.

Schliesslich will ich hier noch bemerken, dass auch schon Swertschewsky¹⁾ im Jahre 1866 Dichlorazoxybenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelt hat; derselbe meinte damals, es bilde sich „wahrscheinlich“ Dichlorhydrazobenzol. — Hieraus geht wohl mit Sicherheit hervor, dass Swertschewsky das Dichlorazobenzol zuerst unter Händen gehabt, aber nicht zuerst erkannt hat.

Freiburg i. Br., den 27. November 1881.

488. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl bei Gegenwart von Wasser (zur Lehre von der Katalyse).

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 29. November.)

Die Ausbeute bei der früher²⁾ beschriebenen Darstellungsweise des Phenylguanylsulfoharnstoffs wird um 15—20 pCt. erhöht, wenn man das Gemenge von Phenylsenföl und Guanidincarbonat mit absolutem Alkohol verdünnt; in diesem Fall wird — was sonst nicht geschieht — beinahe die gesammte Menge des kohlensauren Salzes zur Reaktion verbraucht.

Ist der Alkohol jedoch nicht völlig wasserfrei, so sind den beim Erkalten anschliessenden Prismen des Guanylphenylsulfoharnstoffs silberglänzende Tafeln beigemischt, welche Eigenschaften und Zusammensetzung des zweifach phenylirten Schwefelharntoffs³⁾ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.42	68.10 pCt.
S	14.03	13.91 -
N	12.28	11.34 -
H	5.27	5.76 -

¹⁾ Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 497.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1580 u. ff.

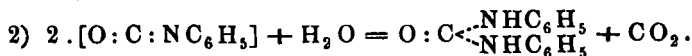
³⁾ Ich fand übrigens den Schmelzpunkt dieses Sulfocarbanilids als auch anderer, anders dargestellter reiner Proben gleich 153°, so dass ich die Richtigkeit der Angaben 140 und 144—145° bezweifeln muss.

Die Bildung der Tafeln ist von Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet. Je reicher der Alkohol an Wasser, desto mehr herrscht Sulfocarbonilid in dem Krystallgemenge vor; sinkt der Alkoholgehalt unter 68 pCt., so entsteht nur dieses.

Dasselbe Resultat, ausschliessliche Bildung von Sulfocarbonilid, erzielt man beim Erhitzen von Phenylsenföl und Guanidincarbonat mit reinem Wasser; S ber. 14.03 pCt., gef. 14.21 pCt.

Wie man sieht, erleidet das Phenylsenföl bei Gegenwart von kohlensaurem Guanidin eine Zersetzung durch Wasser resp. wässrigen Alkohol:

1) $2 \cdot [\text{S} : \text{C} : \text{NC}_6\text{H}_5] + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{S} : \text{C} : \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$,
ähnlich derjenigen, welche die analog constituirten Cyansäureäther durch Wasser allein erleiden:



Da das Guanidinsalz im Wesentlichen bei der Reaktion unbetheiligt bleibt (s. unten) und lediglich durch seine Gegenwart zu wirken scheint, ist man versucht, ihm die Rolle einer Kontaksubstanz zuzuschreiben.

Ich habe nun zur Beantwortung der Frage: „welche Arbeit leistet das kohlensaure Guanidin bei der Wasserzersetzung des Phenylsenföls?“ Folgendes festgestellt:

I. Guanylphenylsulfoharnstoff bildet, mit Phenylsenföl und Wasser gekocht, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und wenig Ammoniak Diphenylsulfoharnstoff:

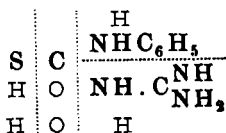
	Berechnet	Gefunden
S	14.03	14.1 pCt.
N	12.28	12.69 -

II. Dieselbe Zersetzung findet statt bei Anwendung eines geringeren als 75procentigen Alkohols:

	Berechnet	Gefunden
S	14.03	14.25 pCt.

III. Guanylphenylsulfoharnstoff erfährt beim Kochen mit Wasser zwei nebeneinander verlaufende Spaltungen ¹⁾, welche längere Zeit als die unter I und II angeführten erfordern:

A. In Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Guanidin,



¹⁾ Deren einzelne Produkte isolirt wurden.

Um der Zerlegung des abgespaltenen Guanidins in Kohlensäure und Ammoniak vorzubeugen, geschah die Zersetzung im Kohlensäurestrom, da kohlensaures Guanidin dem siedenden Wasser widersteht.

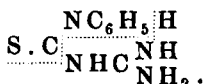
Kohlensaures Guanidin.

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	24.44	24.53 pCt.

Guanidin-Chloroplatinat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	34.3	34.63 pCt.

B. In die Componenten, aus welchen er aufgebaut ist, Guanidin und Phenylsenföl,



Würde neben dieser Spaltung nicht zugleich die unter A aufgeführte stattfinden, so — nehme ich an — würde ein Gleichgewichtszustand, ein Nebeneinanderbestehen von Guanylphenylsulfoharnstoff neben seinen Componenten, Senföl und Guanidin, eintreten, indem in der Zeiteinheit dieselbe Menge des Harnstoffs sich zerlegt, welche sich bildet. Durch Spaltung A wird jedoch zur Fixirung des der Spaltung B entstammenden Senföls Anilin geliefert; daher verläuft letztere vollständig in einem Sinne (Senföl und Guanidin) zu Ende.

Als Endprodukte der Zersetzung des Guanylphenylsulfoharnstoffs durch Wasser treten daher auf: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Guanidin und Sulfocarbanilid ¹⁾; in Folge partieller Guanidinzersetzung, welche auch durch Einleiten von Kohlensäure nicht ganz verhindert wird, Ammoniak ²⁾.

IV. Von dem angewandten Guanidincarbonat bleibt der grösste Theil intakt zurück (bei 3 Th. Senföl und 2 Th. Carbonat und 68—95 pCt. Alkohol 75—80 pCt.). Eine gegebene Menge desselben verwandelte alles Phenylsenföl — wieviel man auch zusetzte ³⁾ — in Diphenylsulfoharnstoff.

V. Das aus dem Phenylsenföl erzeugte Sulfocarbanilid betrug annähernd die durch Gleichung ⁴⁾ (s. oben) geforderte Menge; nicht vollständig wohl deshalb, weil sich beim Kochen etwas Senföl verflüchtigt.

¹⁾ Auch dies wurde analysirt. S ber. 14.03 pCt., gef. 14.2 pCt.

²⁾ Bisweilen auch Rhodanwasserstoffsäure, was auf eine dritte Spaltung hindeutet.

³⁾ Die grösste Menge, welche ich anwandte, war 47.5 g Senföl auf 3 g Carbonat und circa 400 ccm Wasser.

⁴⁾ Ich habe die Bildung von Monophenylsulfoharnstoff, welche man erwarten sollte, nicht constatiren können. Das kochende, wässrige Filtrat vom Sulfocarbanilid (welches zunächst zur Entfernung von Guanidincarbonat mit kaltem Wasser

Auf Grund der unter I—V angeführten Thatsachen deute ich die Zersetzung des Phenylsenföls durch Wasser (resp. wässrigen Alkohol) bei Gegenwart von kohlenisaurem Guanidin folgendermaassen:

Durch Addition von Phenylsenföl zum Guanidin resultirt zunächst Guanylphenylsulfoharnstoff, $S : C \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}(\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}) \end{array}$; dieser, welcher ja

durch kochendes Wasser langsam die Spaltung A in $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} +)$ Anilin und Guanidin erleidet, erleidet dieselbe gleich im Augenblick seines Entstehens unter dem Einfluss des zugleich anwesenden Phenylsenföls, indem dieses die Spaltungsprodukte fixirt¹⁾, und zwar das Anilin, um damit Sulfocarbonilid, das Guanidin, um damit den ursprünglich vorhandenen Guanylphenylsulfoharnstoff aufzubauen; letzterer erleidet wiederum die Spaltung A unter der Einwirkung neuer Quantitäten Phenylsenföl; daher abermalige Bildung von Sulfocarbonilid und abermalige Regeneration von Guanylphenylsulfoharnstoff; dies zwischen Abbau und Aufbau des Guanylphenylsulfoharnstoffmoleculs wechselnde Spiel wiederholt sich bis zum Verschwinden des Phenylsenföls²⁾. Man sieht: in Folge der stetigen Regeneration des Guanylphenylsulfoharnstoffs müsste eine gegebene Menge kohlenisaures Guanidin im Stande sein, unendliche Mengen Phenylsenföl in Sulfocarbonilid umzuwandeln; da sich aber stets ein geringer Theil des regenerirten freien Guanidins dem Senföl entzieht und sich zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, so gewinnt man nicht die ganze Menge des angewandten Guanidircarbonats wieder; der bei der Reaktion zersetzte Theil ist jedoch nicht gross, weil Guanidincarbonat und Phenylsenföl in kochendem Wasser nur langsam aufeinander wirken.

ausgewaschen wurde) lieferte einen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Wasser in weissen, zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper, welcher von ammoniakalischer Silberlösung augenblicklich entschweifelt wurde. Sein Schmelzpunkt lag jedoch mehr als 40° höher als der des Monophenylsulfoharnstoffs.

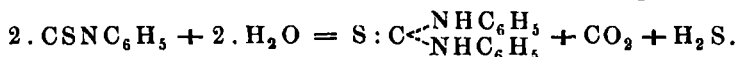
¹⁾ Ebenso wie Phenylsenföl beschleunigen auch Säuren die Zersetzung des Guanylphenylsulfoharnstoffs durch Wasser, weil auch sie die abgespaltenen Basen, Anilin und Guanidin, fixiren; kocht man ersteren mit Salz- oder Schwefelsäure, so ist nach kurzer Zeit sämmtlicher Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entfernt und in der Flüssigkeit Anilin- und Ammoniaksalz befindlich (letzteres, weil sich Guanidinsalze beim Kochen mit Säuren in Ammoniaksalze umwandeln). So erklärt sich die in der ersten Mittheilung angegebene Thatsache, dass die wässrigen Salzlösungen des Guanylphenylsulfoharnstoffs beim Erwärmen Schwefelwasserstoff entwickeln.

²⁾ Der Einfluss der Spaltung B auf den Bildungsprocess des Sulfocarbonilids ist, um unnöthige Complication zu vermeiden, unerwähnt geblieben; einfache Uebersetzung zeigt, dass derselbe die gegebenen Erklärungen nicht beeinträchtigt.

Nach dem Gesagten ist begreiflich, warum bei der Zersetzung von Phenylsenföl durch Guanidincarbonat und stark verdünnten Alkohol die Isolirung des (intermediär gebildeten) Guanylphenylsulfoharnstoffs nicht gelingt; derselbe erliegt im Entstehungszustand dem gemeinsam zersetzenden Einfluss des Wassers und des Senföls. Diese Isolirung gelingt jedoch bei Anwendung stärkeren (95—83 pCt.) Alkohols, weil — abgesehen, dass unter Umständen die Wassermenge unzureichend — die Spaltung A desto mehr Zeit erfordert, je hochgradiger der Alkohol; es wird daher bereits alles Senföl verbraucht sein, wenn noch Guanylphenylsulfoharnstoff intakt ist. Ist der Alkohol absolut, so bildet sich gar kein Diphenylsulfoharnstoff, weil zu seiner Bildung Wasser erforderlich ist.

Man erkennt: Das kohlen-saure Guanidin spielt bei der Wasser-zersetzung des Phenylsenföls eine ähnliche Rolle wie die Schwefel-säure im Williamson'schen Aetherprocess; die stets sich wiederholende Regeneration eines Körpers erklärt in beiden Fällen seine Fähigkeit, beliebige Quantitäten eines andern zu zersetzen.

Beiläufig sei hier einer Beobachtung gedacht, über welche ich nichts verzeichnet finde. Phenylsenföl zerlegt sich mit kochendem Wasser bei Anwesenheit von Alkalien nach der Gleichung:



Daher scheiden sich beim Kochen von Phenylsenföl mit Kalilauge (schon nach 15—20 Minuten) die silberglänzenden Blätter des Sulfo-carbanilids ab. S ber. 14.03 pCt., gef. 13.81 pCt. Die Ausbeute ist theoretisch.

Zum Schluss will ich erwähnen, dass die oben entwickelten Zersetzungs Vorgänge nicht die einzigen sind; beim Kochen von kohlen-saurem Guanidin, Phenylsenföl und Alkohol (ebenso aus Guanylphenylsulfoharnstoff, Senföl und Alkohol) entsteht ausserdem ein in grossen, glasglänzenden Prismen krystallisirender, bei etwa 34° schmelzender Körper von sauren Eigenschaften. Seiner Bildung muss man wohl das beim Erwärmen von Guanidincarbonat, Senföl und Alkohol nie fehlende Auftreten von Mercaptan zuschreiben.

Ich werde gelegentlich über diese Säure berichten.