

162. E. Grosch: Ueber *o*-Chlorphenylsenfö.

Mitgetheilt von W. Marckwald.

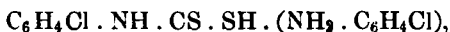
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. April; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. W. Marckwald).

Die in der Ueberschrift genannte Verbindung ist von A. W. Hofmann¹⁾ nach Versuchen von Paul Meyer beschrieben worden. Die Verbindung wurde aus »flüssigem Nitrochlorbenzol« durch Ueberführen in das Chloranilin, dann in den Dichlorphenylthioharnstoff, endlich durch Spalten dieses letzteren mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Das Senfö wird als starr, Schmp. 44–45°, Sdp. 249–250°, beschrieben. Der Autor fügt hinzu: »Die Senföle des Para- und Ortho-Chloranilins zeigen also ganz dieselben Eigenschaften, und man könnte sie für identisch halten, wenn die ihnen entsprechenden Harnstoffe keine so verschiedenen Schmelzpunkte (168° und 145°) zeigten.«

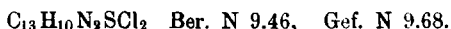
Aus dem Nachfolgenden ergibt sich, dass Hofmann in der That nur *p*-Chlorphenylsenfö in Händen hatte. Demgemäss muss auch der Thioharnstoff unreine Paraverbindung gewesen sein.

Wenn man *o*-Chloranilin in der üblichen Weise mit Schwefelkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von alkoholischem Kali kocht, so vollzieht sich die zu erwartende Bildung des Di-*o*-Chlorphenylthioharnstoffes nicht. Es entsteht vielmehr ein Oel, welches mit Salzsäure unter Bildung von Chloranilinchlorhydrat in Lösung geht und wohl chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin,



darstellt. An diesem Ergebniss ändert. weder fünfzigstündiges Sieden, noch selbst Erhitzen im Einschlussrohr bis auf 200° irgend etwas.

Dagegen lässt sich der Di-*o*-chlorphenylthioharnstoff durch Einwirkung von Thiophosgen auf *o*-Chloranilin leicht und glatt gewinnen. Zu dem Zwecke wird in eine Benzollösung der Base (4 Moleküle) die berechnete Menge Thiophosgen (1 Molekül) eingetragen, vom abgeschiedenen salzsauren Chloranilin abgesogen und der Thioharnstoff aus der Benzollösung durch Abdunsten gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 141°.



Der Schmelzpunkt weicht von dem von P. Meyer gefundenen (145°) nicht erheblich ab. Dass gleichwohl dieser Autor nicht den Thioharnstoff aus *o*-Chloranilin, sondern den aus der Paraverbindung in Händen hatte, folgt mit Sicherheit erst aus den Eigenschaften des *o*-Chlorphenylsenföls.

¹⁾ Diese Berichte 13, 14.

Zur Darstellung dieser Verbindung braucht man nicht vom Thioharnstoff auszugehen. Die Bildung vollzieht sich direct aus Thiophosgen und *o*-Chloranilin, wenn man, wie oben angegeben, verfährt, aber die Componenten im Verhältniss von ein auf drei Moleküle wirken lässt. Das Senföl wird aus der Benzollösung als Oel erhalten, welches bei 248° siedet und auch im reinen Zustande in der Kälte nicht erstarrt.

C_7H_4NSCl Ber. N 8.28, Gef. N 8.42.

Aus dem *o*-Chlorphenylsenföl wurde durch Einwirkung von Anilin der *o*-Chlordiphenylthioharnstoff dargestellt und völlig identisch mit dem aus Phenylsenföl und *o*-Chloranilin erhaltenen Product gefunden. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 163°.

$C_{13}H_{11}N_2SCl$ Ber. N 10.68. Gef. N 10.50.

Ob das eigenartige Verhalten des *o*-Chloranilins gegen Schwefelkohlenstoff auf sterische Behinderung zurückzuführen ist, welche sich allerdings beim *o*-Toluidin nicht merklich geltend macht, beabsichtige ich weiter zu untersuchen.

Berlin, im April 1899.

W. Marckwald.

163. W. Marckwald: Ueber die Silbersalze der *d*-, *l*- und *dl*-Methyläthylelessigsäure und die Synthese der *d*-Valeriansäure.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März.)

In einer »Ueber Racemkörper« betitelten Abhandlung hat F. W. Küster¹⁾ aus den für das Silbersalz der activen und inactiven Methyläthylelessigsäure vorliegenden Löslichkeitsangaben den Schluss gezogen, dass das leichter lösliche, inactive Salz eine Racemverbindung sein müsse und ein inactives Gemenge nicht sein könne.

Die rechnerische Grundlage, auf welcher der Autor seine Schlüsse aufbaut, ist nicht einwandfrei. Er zieht die gesättigte *l*-Silbervaleratlösung²⁾, welche 7 g Salz im Liter enthält, als 0.03-normal, anstatt 0.033-normal in Rechnung, was einen Fehler von 10 pCt. bedeutet. Er nimmt ferner an, dass diese gesättigte Silbervaleratlösung, wie im allgemeinen 0.03-normale Lösungen von Salzen einwerthiger Säuren und Basen, zu 90 pCt. in die Ionen gespalten sei. Gegen diese An-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1847.

²⁾ Schütz und Marckwald, diese Berichte 29, 58.