

krystallisiren aus Wasser stets bei $112-113^{\circ}$ und gab bei der Analyse die für Acetanilid stimmenden Zahlen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 71.1 | 71.3 |
| H | 6.6 | 6.8 |

In seinem Verhalten gegen salpetrige Säure schliesst sich also das Acetanilid den übrigen secundären Aminen von ausgesprochenem basischen Charakter an, und es scheint die mehr oder weniger stark ausgeprägte Basicität auf die Beständigkeit der aus secundären Aminen entstehenden Nitrosamine von Einfluss zu sein.

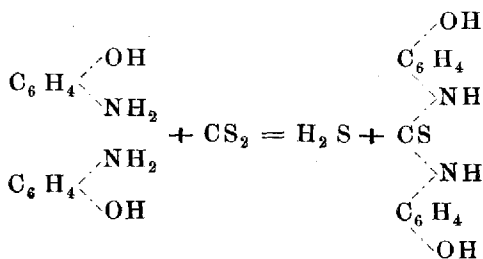
Ich beabsichtige noch das Verhalten einiger anderer substituierter Säureamide gegen salpetrige Säure zu studiren.

129. J. Dünner: Ueber das Produkt der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Orthoamidophenol.

(Eingegangen am 20. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hydroxylierte Harnstoffe, ebensolche Schwefelharnstoffe, Cyanate, Senföle, Guanidine u. s. w. der aromatischen Reihe sind noch nicht dargestellt worden, obschon die Reactionsverhältnisse und Eigenschaften dieser Körper manches Interesse bieten dürften.

Durch die HH. Merz und Weith veranlasst, habe ich zunächst die Darstellung desjenigen Schwefelharnstoffs versucht, welcher nach Analogien zu schliessen bei der Wechselwirkung von Amidophenol und Schwefelkohlenstoff entstehen sollte.



Da die Isolirung des leicht veränderlichen Orthoamidophenols mühsam ist, so habe ich nur dessen Chlorhydrat in weingeistiger Lösung durch die gerade nöthige Menge von Kalihydrat zerlegt, worauf überschüssiger Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt und die Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt wurde; durch den Apparat ging ein langsamer Strom von Wasserstoff. Bald erschien reichlich Schwefelwasserstoff, das Erhitzen wurde ein paar Tage resp. so lange fortgesetzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. In-

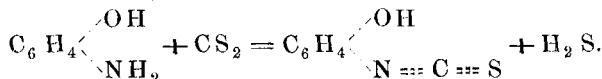
zwischen war reichlich von einer gelblichgrauen, nadelig-krystallinen Substanz entstanden, welche meistens als Kruste auf dem Boden des Kolbens ansass. Beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit hinterblieb noch weitere solche Reaktionsmasse.

Die derart gewonnene Substanz löst sich leicht in Aether, Eisessig, nur mässig in Weingeist, ziemlich schwer in siedendem und kaum in kaltem Wasser. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus vielem siedendem Wasser in hübschen, breiten, kaum noch gelblichen Nadeln erhalten. Die Substanz schmilzt bei 196° , verkohlt bei stärkerem Erhitzen, mit Wasserdämpfen geht sie nicht über.

Merkwürdiger Weise führte die Analyse zweier Präparate zur Formel nicht des erwarteten Schwefelharnstoffs, sondern eines Oxyphenylsenföls: C_7H_5NSO

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|-------------------|-----------|-------|------------|
| Kohlenstoff . . . | 55.2 | 55.90 | 55.63 |
| Wasserstoff . . . | 3.23 | 3.35 | 3.31 |
| Schwefel | 21.31 | 20.82 | 21.19. |

Hiernach sollten das Amidophenol und der Schwefelkohlenstoff im Sinne der folgenden Gleichung reagirt haben:



Die Eigenschaften der erlangten Substanz sind indessen nicht diejenigen eines Senföls. Sie löst sich zwar leicht in Ammoniak, krystallisirt indessen wieder unverändert heraus; setzt man zur ammoniakalischen Lösung Silbersolution, so fallen reichlich weisse Flocken heraus, aber auch beim Kochen erfolgt keine Schwärzung resp. Bildung von Schwefelsilber. Siedendes Anilin zersetzt den Körper unter Bildung von Schwefelwasserstoff, ebenso wird er gegen 170° durch Salzsäure zersetzt, wobei Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und das Chlorhydrat des Amidophenols entstehen.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass der hier erwähnte Körper ein polymerisirtes und dadurch in der Reactionsfähigkeit beeinträchtigtes Oxyphenylsenföl sei. Durch Verhältnisse genöthigt, bin ich indessen leider verhindert, diese Muthmaassung experimentell begründen zu können.

Die Arbeit über die Eingangs erwähnten Derivate der Amido-oxykohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe soll anderseitig fortgesetzt werden, und wird daher gebeten, dieses Gebiet als vorbehalten zu erachten.

M. u. W.