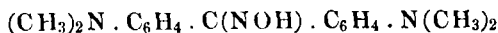


54. F. Münchmeyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Februar.)

In Folge einer Verwechslung mit einem anderen, in der gleichen Abhandlung besprochenen Körper habe ich in meiner Arbeit ¹⁾ »Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone« den Schmelzpunkt der Verbindung



fälschlich zu 98—99° C. angegeben. Derselbe liegt bei 233° C.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

55. O. Billeter und A. Steiner: Ueber Senföle zweiwerthiger aromatischer Radicale.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Die in einer früheren Mittheilung ²⁾ in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung über Senföle zweiwerthiger Radicale der aromatischen Reihe ist inzwischen von dem Einen von uns ³⁾ in seiner Inaugural-Dissertation veröffentlicht worden. Wir beschränken uns deshalb darauf, dem Inhalt derselben, dem wir nur wenig beizufügen haben, das Wesentliche zu entnehmen.

Wir haben jedoch die Bemerkung vorausszuschicken, dass uns damals eine Mittheilung von W. Gebhardt ⁴⁾ entgangen war, worin derselbe bereits über die von ihm und Steudemann vorgenommene Wiederholung einiger auf Toluylensenföl bezüglichen Versuche Lüssy's berichtete, und welcher zu Folge Steudemann nahezu reines *m*-Toluylensenföl in Händen gehabt hat. Den dort angeführten Schmelzpunktsangaben gegenüber halten wir für *m*-Toluylendithioharnstoff an 206° fest, während die Schmelztemperatur für *m*-Toluylendiphenylthiocaramid auf 168° zu erhöhen ist.

Unsere Versuche haben folgende allgemeine Resultate ergeben:

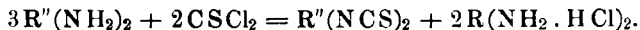
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1852.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3292.

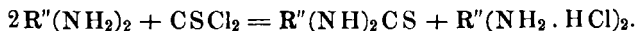
³⁾ Arnold Steiner, Inaugural-Dissertation. Neuchâtel 1886.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 3046.

Primäre aromatische Diamine liefern, wie es die von Rathke an Monaminen gemachten Erfahrungen nicht anders erwarten liessen, bei der Behandlung mit überschüssigem Thiocarbonylchlorid die entsprechenden Senföle nach der Gleichung:



Während aber die Reaction bei *p*- und *m*-Diaminen ganz glatt verläuft, beschränkt sich die Ausbeute an Senföl in der *o*-Reihe auf etwa 10 pCt. der theoretischen. Als Hauptproduct entsteht hier Monothioharnstoff, entsprechend folgender Gleichung:



Es gelang nicht, die Harnstoffbildung auf ein geringeres Maass zu beschränken.

Die Einwirkung geht gut von Statten, wenn beide Ingredientien in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen. Viel vorteilhafter ist es jedoch, die Base in Form einer verdünnten wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates in Reaction treten zu lassen. Beim Schütteln mit der Chloroformlösung des Thiocarbonylchlorids geht die durch das Wasser allmählich in Freiheit gesetzte Base nach und nach in das Chloroform über, indess das nach einer der obigen Gleichungen zurückgebildete Chlorhydrat in die wässerige Lösung zurückgeführt wird, um hier von Neuem zerlegt zu werden u. s. f. War die Salzlösung genügend verdünnt, so ist es nicht einmal nöthig, die freigewordene Säure zu neutralisiren. In der Regel wurde aber doch, zur Beschleunigung und Controllirung des Vorganges, die entsprechende Menge verdünnter Natronlauge zugesetzt. Auf diese Weise gelingt es, in wenigen Augenblicken die Gesamtmenge der Base direct aus ihrem Chlorhydrat, sowie dasselbe in der Regel zunächst erhalten wird, in Senföl, resp. ein Gemisch von Senföl und Thioharnstoff überzuführen. Die in Chloroform schwerlöslichen Harnstoffe fallen während der Operation grösstentheils nieder, indess die Senföle in Lösung verbleiben.

Zum Zweck der vollständigen Trennung von Senfölen und Thioharnstoffen, sowie überhaupt zur Reindarstellung der ersteren wird der jeweilen nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibende Rückstand mit Petroleumäther behandelt, worin die Thiocarbamide so gut wie unlöslich sind, während die Senföle in Lösung gehen und beim freiwilligen Verdunsten in meist centimeterlangen Nadeln anschliessen. Umkrystallisiren aus Eisessig erwies sich als vorzügliches Mittel, um die Verbindungen rein weiss zu erhalten.

Die so erhaltenen Dithiocarbimide geben alle für die Senföle charakteristischen Reactionen: Salzsäure zerlegt sie in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Diamin; bei den *o*-Derivaten entsteht statt des letzteren zum grössten Theil der entsprechende Harnstoff $R''(NH)_2CS$, durch Salzsäure nur sehr schwierig weiter zerlegbar.

Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich unter Erwärmen zu Thioharnstoffen (die in der *o*-Reihe weiter zerfallen); mit Alkohol zu Thiourethanen.

Folgende Repräsentanten wurden dargestellt und untersucht:

1. *m*-Phenylsenföhl, $C_6H_4(NCS)_2$,

aus *m*-Phenylendiamin. Farblose Nadeln von in der Kälte schwachem, nicht unangenehmem, in der Wärme an Phenylsenföhl erinnerndem Geruch. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 53^0 (corr.); siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 250^0 .

Es wird durch alkoholisches Ammoniak in den von Lellmann¹⁾ beschriebenen *m*-Phenylendithioharnstoff übergeführt, der aus seiner Lösung in verdünnter Essigsäure in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 215^0 (corr.) erhalten wurde.

Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht *m*-Phenylendithiourethan, $C_6H_4(NC \cdot OC_2H_5 \cdot SH)_2$. Weisse Krystalle, aus Alkohol; Schmelzpunkt 116^0 . — Das Silbersalz entsteht als weisser, bald gelb werdender Niederschlag, ohne krystallinische Structur.

2. *p*-Phenylsenföhl, $C_6H_4(NCS)_2$,

wird in theoretischer Ausbeute gewonnen aus *p*-Phenylendiamin. Krystallisirt aus Eisessig in mehrere Centimeter langen, glänzenden Nadeln; Schmelzpunkt 130^0 (corr.). Unterscheidet sich auch von seinen Isomeren durch viel geringere Löslichkeit.

p-Phenylendithioharnstoff: Feine, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 220^0 .
p-Phenylendithiourethan: Weisses Krystallpulver, Schmelzpunkt 197^0 ; weit weniger löslich als die *m*-Verbindung. — Das Silbersalz bildet einen gelblich weissen, krystallinischen Niederschlag.

3. *m*-Toluylsenföhl, $C_7H_6(NCS)_2$.

Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 56^0 (corr.); unter theilweiser Zersetzung bei etwa 300^0 siedend. Im Uebrigen der *m*-Phenylsenföhlverbindung durchaus ähnlich. — Mit Ammoniak, resp. Anilin vereinigt es sich zu *m*-Toluylendithioharnstoff, Schmelzpunkt 206^0 und Diphenyltoluylendithiocarbamid, Schmelzpunkt 168^0 , welche früher besprochen wurden.

m-Toluylendithiourethan, $C_7H_6(NC \cdot OC_2H_5 \cdot SH)_2$: Kleine, weisse Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt $119-120^0$. Die Silberverbindung bildet einen gelblich weissen Niederschlag.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 8

4. *o*-Phenylsenföl, $C_6H_4(NCS)_2$.

Aus 5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden nur 0.2 bis 0.3 g Senföl erhalten. Es liess sich am besten reinigen durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen¹⁾.

Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 59° (corr.); äusserst leicht löslich.

Vereinigt sich mit Alkohol und verhält sich gegen Ammoniak wie sein nachfolgend beschriebenes Homologes. Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials liess eine genauere Untersuchung der entstehenden Derivate nicht zu.

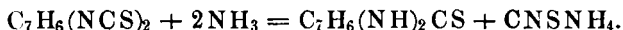
Phenylenthioharnstoff²⁾, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}>CS$, das Hauptproduct der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf *o*-Phenylendiamin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 298° .

5. *o*-Toluylsenföl, 1, 3, 4- $C_7H_6(NCS)_2$,

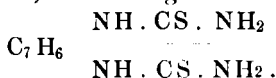
wurde aus *m-p*-Toluyldiamin in etwas besserer Ausbeute erhalten als die Phenylverbindung (bis zu 1 g Senföl aus 5 g Diamin). In derselben Weise gereinigt wie letztere krystallisirt es aus Eisessig in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 42° (corr.). Es ist ebenfalls durch sehr grosse Löslichkeit ausgezeichnet. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt wird der Körper grösstentheils in Monothioharnstoff übergeführt:



Alkoholisches Ammoniak bewirkt Umsetzung in Monothioharnstoff und Rhodanammonium:



Es ist anzunehmen, dass zunächst Toluyldithiocarbamid entsteht, welches sogleich in Toluylenmonothioharnstoff und gewöhnlichen Schwefelharnstoff zerfällt; letzterer lagert sich um zu Rhodanammonium:



o-Toluylenenthioharnstoff bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse Blättchen, die bei 285° schmelzen.

Beim Erhitzen von *m*-Phenylsenföl mit Kupferpulver auf 250° wurde in sehr geringer Ausbeute Isophtalsäurenitril erhalten als

¹⁾ Diese Operation wurde in bequemer Weise dadurch bewerkstelligt, dass zu der im Destillationskolben befindlichen Substanz eine wässrige Chlorcalciumlösung gefügt und in die kochende Lösung gewöhnlicher Wasserdampf eingeleitet wurde.

²⁾ Lellmann, loc. cit.

Sublimat schwefelfreier Nadelchen von Bittermandelölgeruch, Schmelzpunkt 156—157°.

m-Toluylessenöl lieferte bei der gleichen Behandlung einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften der bei 140—141° schmilzt. Zu einer Analyse reichten die erhaltenen Mengen nicht aus. Wahrscheinlich lag das Nitril der β -Xylidinsäure vor.

In dem Vorstehenden wurde für die Thiourethane die von Liebermann³⁾ wenigstens für deren Derivate aufgestellte allgemeine Constitutionsformel angenommen.

Ein neuer Beitrag zur Lösung dieser Constitutionsfrage könnte geleistet werden, wenn es gelänge, Verbindungen darzustellen, welche unzweifelhaft von einem Urethan sich ableiteten, dem die gewöhnlich

angenommene Formel
$$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \text{NR} \cdot \text{H} \end{array}$$
 zukäme und welche mit den Thio-

urethanestern Liebermann's isomer wären.

Es sind Versuche im Gange, welche dieses Ziel verfolgen: Thio-carbonylchlorid liefert mit Aethylanilin ein schön krystallisirendes

Harnstoffchlorid
$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C} \quad \text{S} \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
, von welchem ausgehend die Auf-

gabe zu lösen sein dürfte. Die Verbindung setzt sich leicht mit Alkohol um, jedoch, wie es scheint, in nicht ganz einfacher Weise, indem eine theilweise Abspaltung von Aethylanilin stattfindet.

Ich hoffe in Bälde über den Erfolg der begonnenen Versuche berichten zu können.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

56. A. Goske: Carbazol aus Thiodiphenylamin.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Nach Mittheilungen von Bernthsen²⁾ bleibt das Thiodiphenylamin beim Destilliren über glühenden Zinkstaub theilweise unverändert, theilweise verwandelt es sich in Diphenylamin. Carbazol scheint unter solchen Umständen nicht zu entstehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 142 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 85.