

Benzol	75 g
Toluol	5 »
Unverändertes Aethylbenzol	20 •
Styrol	10 »
Naphtalin	11 »
Diphenyl	3 »
Phenanthren	13 »
Anthracen	2 »

A z o b e n z o l.

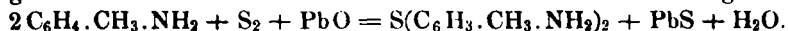
Da ich bei all diesen Reactionen Chrysen nicht in nachweisbarer Menge erhielt, so wiederholte ich den Versuch von Claus¹⁾, Azobenzol durch eine glühende Röhre zu leiten. Nach Claus entsteht hierbei neben Diphenyl, welches das Hauptproduct bildet, auch Anthracen und Chrysen. Es gelang mir aus dem in verhältnissmässig geringer Menge gebildeten Theer nur Benzol und Diphenyl zu isoliren.

Genf. Universitätslaboratorium.

142. Jos. Truhlar: Zur Kenntniss des Thio-*p*-toluidins.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Merz und Weith²⁾ mittheilen, lässt sich das Thio-*p*-toluidin durch Erhitzen des *p*-Toluidins mit Schwefel und überschüssiger Bleiglätte darstellen. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



Das reine Thio-*p*-toluidin bildet grosse, farblose, bei 103° schmelzende Blätter, die leicht in Aether, Benzol, Alkohol und Ligroin, kaum in Wasser löslich sind. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es zunächst fast farblos gelöst, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. In saurer Lösung mit Oxydationsmitteln erhitzt, färbt es sich gelb, später roth; durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Eine der interessantesten Reactionen ist die Ueberführung des Thio-*p*-toluidins mittelst salpetriger Säure in das Tetrazothiotoluol, welches in der Technik zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen verwerthet wird.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 37.

²⁾ Diese Berichte IV, 393.

Versetzt man nämlich alkalische Lösungen von Naphtol-, bezw. Naphtylaminsulfosäuren mit einer wässerigen Lösung des Tetrazothio-toluolchlorids, so entstehen ponceau- bis braunrothe Farbkörper, die waschecht färben. Die Firma Dahl & Co. in Barmen liess sich dieses Verfahren patentiren¹⁾. Das salzsaure Thio-*p*-toluidin wird nach der Angabe von Merz und Weith zubereitet und noch ziemlich stark gefärbt, mit Erfolg verwendet.

Derartiges Präparat, welches das hiesige Universitätslaboratorium der Liberalität genannter Firma verdankt, bildete mein Ausgangsmaterial, als ich auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz weitere Untersuchungen über die Reactionsverhältnisse des Thio-*p*-toluidins unternahm.

Von dem Rohproducte gelangte ich unschwer zu reiner Verbindung, indem ich es aus wässriger Lösung wiederholt mit Chlorwasserstoff fällte und schliesslich zur heissen Lösung so lange reine, concentrirte Salzsäure zusetzte, bis in einer kleinen Probe der sauren Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Säure sofort ein Niederschlag entstand. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich sehr rasch schneeweisse, prismatische Nadeln des Chlorhydrates aus.

Behufs Darstellung des Thio-*p*-toluidins wird das gereinigte Salz in Wasser aufgelöst und unter beständiger Kühlung wässriges Ammoniak allmählich zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die ausgeschiedene Base wird abfiltrirt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das so gewonnene, immer noch etwas gelbliche Thio-*p*-toluidin kann durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in schönen, farblosen Blättern erhalten werden. Für meine Zwecke reinigte ich es aber durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fälen mit Wasser, durch welches Verfahren grössere Verluste vermieden werden. Es fällt schliesslich in farblosen, verflachten Nadeln aus, die den gleichen Schmelzpunkt (103°), wie die Blätter zeigen.

Aus 250 g des rohen salzsauren Thio-*p*-toluidins erhielt ich auf diese Weise 158 g Base, d. s. über 82 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Das Molekül des Thio-*p*-toluidins besteht bekanntlich aus zwei je einwerthigen Molekularresten des *p*-Toluidins, welche durch ein bivalent wirkendes Schwefelatom verknüpft sind.

Um nun die ohne Weiteres sehr mühsame und schleppende Namenbildung für complicirtere Derivate der Thiobase zu vereinfachen, betrachte ich dieselben als Verbindungen eines zweiwerthigen Radicales, des Thio-*p*-ditolyls, oder kürzer geheissen: Thio-*p*-tolyl $S < \begin{smallmatrix} C_7H_5 \\ C_7H_6 \end{smallmatrix}$. Danach ist das Thio-*p*-toluidin als Amidothio-*p*-tolyl zu benennen. — Es bildet zweisäurige Salze.

¹⁾ D. P. 34299 vom 25. Juni 1885.

Bromwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2BrH$.

Wird aus alkoholischer Lösung der Thiobase durch überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure gefällt.

Bildet feine, röthliche Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol weiss erhalten wurden.

In heissem Alkohol ist die Bromwasserstoffverbindung leicht löslich, weniger leicht in kaltem, unbedeutend in Aether, sehr leicht in Wasser, aus welchem sie auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort krystallisirt. An der Luft färbt sie sich leicht gelblich.

Der Bromgehalt der Verbindung (nach Carius ermittelt) entsprach der obigen Formel.

	Berechnet	Gefunden
Brom	39.40	39.22 pCt.

Jodwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2JH$, wurde durch Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge an concentrirter Jodwasserstoffsäure zur Thiobase und gelindes Erwärmen erhalten.

Krystallisirt in rothbraunen, verflachten Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist und Abpressen noch bräunlich gefärbt waren. — Bei etwa 100° zersetzt sich das Salz unter Jodausscheidung.

Es ist schon in kaltem Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. In ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure löst es sich schwer, leicht schon in einer nur wenig verdünnten Säure, wesshalb es aus seinen Lösungen selbst durch reichlich zugesetzte Säure nicht gefällt wird.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Jod	50.80	50.46 pCt.

Pikrinsaures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3OH$.

Um dieses Salz zu erhalten, vermischte ich berechnete Mengen der beiden Ingredientien in weingeistiger Lösung und dampfte die Mischung auf ein geringes Volumen ein. Nach etwa zwölfstündigem Stehen schied sich die Verbindung in kugeligen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten aus.

Leichter und schöner erhält man das Pikrat durch Vermischen von Thio-*p*-toluidin und Pikrinsäure im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen in kalter Benzollösung. Es scheiden sich sofort und massenhaft die gelben Nadeln des Salzes aus. Aus Benzol reinkrystallisirt, bildet es seidenglänzende, in Büscheln central gruppirte Nadeln von schwefelgelber Farbe, die bei 179° schmelzen und beim raschen Erhitzen verpuffen.

Das Pikrat ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Benzol, aber kaum in Aether und kaltem Wasser. In heissem Wasser löst es sich leicht auf; kocht man die Lösung längere Zeit, so zersetzt sich die Verbindung zum Theil und es entsteht ein basisches, in Wasser nicht lösliches Salz.

Durch warmen Salmiakgeist oder durch eine warme concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat wird die Pikrinsäureverbindung unter Ausscheidung der Base zersetzt¹⁾.

Behufs Ermittlung des Säuregehaltes wurde das Pikrat eine halbe Stunde mit wässrigem Ammoniak erwärmt, die ausgeschiedene Base nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat (wässrige Lösung von Ammoniumpikrat) auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	65.24	64.96 pCt.

Die anderen Salze des Thio-*p*-toluidins mit organischen Säuren haben im Allgemeinen nicht so erfreuliche Eigenschaften wie das Pikrat. Derart z. B. ist das oxalsaure Salz leicht löslich, auch ziemlich leicht veränderlich und daher nur schwer rein zu erhalten.

Die Einführung von Säureradicalen in die Amidogruppen des Thio-*p*-toluidins gelingt ohne Schwierigkeit.

Thio-*p*-acettoluid, $S(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$.

Entsteht auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrids zur Thiobase. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und wird durch ein mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade befördert. Die sofort erstarrte, krystallinische, braun gefärbte Masse wird zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser durchgeschüttelt, dann abfiltrirt und ausgewaschen.

Aus Weingeist reinkrystallisirte Verbindung bildet schneeweiße, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die sehr leicht in Alkohol und Benzol löslich sind, spärlich in Aether, nicht in Wasser.

¹⁾ Da sich das Pikrat leicht und mit grosser Ausbeute rein erhalten lässt, so eignet es sich vorzüglich zur raschen Darstellung namentlich kleinerer Mengen der reinen Thiobase. — Scheidet man die Base aus der filtrirten Lösung des rohen Chlorhydrates mittelst Ammoniak aus und stellt aus dem stark gefärbten und sehr undeutlich krystallinischen Thio-*p*-toluidin das Pikrat dar, so erhält man dieses schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol so gut wie rein und in schönen Nadeln. Solches Präparat liefert beim Digeriren mit einer Ammoniumcarbonatlösung schön blättrig krystallinische, kaum gelbliche Base, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligoïn den Schmp. 102° zeigt. Ein analoges Verfahren würde sich vermuthlich auch zu der bisher noch ziemlich umständlichen Reinigung des Thioanilins eignen.

Aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Thioacettoluid rasch und massenhaft aus. Es schmilzt bei 211°.

Die Analyse ergab die für die oben angegebene Formel verlangten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	65.85	65.57 pCt.
Wasserstoff	6.10	6.14 »

Thio-*p*-benzoyltoluid, $S(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bildet sich beim Erwärmen der Thiobase mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Bald tritt die Reaction ein, wobei Salzsäuredämpfe reichlich entweichen. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung wird die compact gewordene Masse, behufs Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids, mit kalter Sodalösung zerrieben, nach 24-stündigem Stehen filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt.

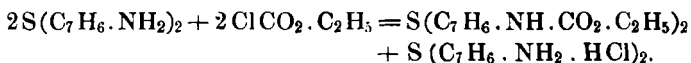
Die Benzoylverbindung bildet feine, schneeweiße, glänzende Nadeln, welche bei 185—186° schmelzen, schon in kaltem Alkohol und Benzol, weniger in Aether löslich sind.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.34	74.20 pCt.
Wasserstoff	5.31	5.34 »

Thio-*p*-tolylurethan, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung setzte ich zu einer kalten Benzollösung der Thiobase in berechneter Menge Chlorameisensäureäthylester. Die Lösung blieb zunächst klar, bald schieden sich aber die charakteristischen Nadeln des salzsauren Thio-*p*-toluidins aus. Offenbar fand eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung statt:



Nach etwa drei Stunden hörte die Bildung und Ausscheidung von salzsaurem Salz gänzlich auf. Dasselbe wurde dann abfiltrirt, das Filtrat eingengt und mit Petroläther versetzt, welcher etwas dunkle Substanz niederschlug. Aus dem Filtrat von dieser schoss nach einiger Zeit die gewünschte Verbindung in noch schwach grau gefärbten, warzigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten an. Das aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther reinkrystallisirte Präparat bildet ganz weisse Aggregate, welche beim Trocknen einen Stich in's Röthliche annehmen und bei 113° schmelzen. Es löst sich schon in der Kälte

leicht in Benzol, Aether und Alkohol. Langsam über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich.

Eine Verbrennung lieferte die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.86	61.49 pCt.
Wasserstoff	6.18	6.49 »

Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 + C_6H_6$.

Trägt man in die kalte, wässrige Lösung des Thio-*p*-toluidin-chlorhydrates die berechnete Menge cyansaures Kalium allmählich ein, so entsteht sofort ein gelber, amorpher Niederschlag — ohne Zweifel cyansaures Thio-*p*-toluidin.

Auf dem Wasserbade schmilzt dieses anfänglich und verwandelt sich bei fortgesetztem Erwärmen in den isomeren, festen Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, welcher aus heissem Benzol in feinen gelblichen Nadeln krystallisirt, die ein Molekül Krystallbenzol enthalten und reinkrystallisirt weisse, seidenglänzende, bei 150—151° schmelzende Nadeln bilden.

Der Harnstoff ist besonders in warmem Aether und Alkohol leicht, auch in warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird er unschwer aufgenommen und aus diesen Lösungen durch überschüssige Alkalien oder Ammoniak unverändert wieder gefällt.

Wie früher erwähnt, enthält der Harnstoff Krystallbenzol. Dieses ist sehr fest gebunden. Erhitzt man die Krystalle eine längere Zeit, etwa 4 Stunden, auf 100—110°, so verlieren sie nur einen Theil des Benzols und lieferte dann ihre Analyse 62.92 pCt. Kohlenstoff und 6.22 pCt. Wasserstoff, welche Zusammensetzung nahezu der Formel: $4[S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)] + 3 C_6H_6$, für welche 63.32 pCt. Kohlenstoff und 5.79 pCt. Wasserstoff berechnet sind, entspricht.

Die Analysen der exsiccatorgetrockneten Substanz ergaben zu der im Anfang mitgetheilten Formel scharf stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	64.71	64.58 64.40 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.27 6.08 »

Thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$.

Um diese Verbindung darzustellen, vermischte ich berechnete Mengen von salzsaurem Thio-*p*-toluidin und Rhodanammonium in wässriger Lösung. Es entsteht schon in der Kälte eine ziemliche Trübung. Die Flüssigkeit wurde über freiem Feuer eingeengt und dann auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Der entstandene Thioharnstoff scheidet sich hierbei ab und bildet ein öliges Liquidum, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt und zuletzt als Verdampfungsrückstand eine braune, fadenziehende, harzige Masse dar-

stellt. Diese wird in warmem Alkohol aufgenommen und der Thioharnstoff aus dem Filtrate mit Wasser wieder gefällt.

Er bildet noch ziemlich stark gefärbte Flocken, welche in Benzol aufgenommen und mit Ligroin gefällt werden. Man erhält so die Verbindung zuletzt als ein kreideweisses, amorphes Pulver, welches bei 120—121° schmilzt und schon in kaltem, besonders leicht aber in heissem Benzol und Alkohol, schwer in Aether löslich ist.

In verdünnten Säuren löst sich der Harnstoff in der Kälte schwer, leichter in der Hitze. Durch Alkalien wird er aus der sauren Lösung unverändert ausgeschieden.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	53.04	52.75 pCt.
Wasserstoff	4.97	5.17 „

Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff,
 $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Entsteht auf Zusatz der berechneten Menge Phenylsenföl zur Benzollösung der Base und Abdampfen auf dem Wasserbade. Der gelbe, scheinbar amorphe Rückstand wird in Benzol aufgenommen, durch partielle Fällung mit Ligroin vom Farbstoff befreit und schliesslich aus Benzol-Ligroin reinkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	65.37	65.18 pCt.
Wasserstoff	5.06	5.25 „

Der Thioharnstoff bildet weisse, prismatische, bei 134° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht löslich sind, sehr leicht in Aether, nicht in Wasser.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung ebenfalls leicht; durch Alkalien wird sie wieder gefällt.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich der Harnstoff und liefert gelblich gefärbte Blättchen, deren ganzes Verhalten mit dem des Diphenylsulfoharnstoffes übereinstimmt. Schöner und in grösserer Menge erhält man die Krystalle, wenn man eine Phenylsenföllösung des Thio-*p*-toluidins destillirt. Mit dem überschüssigen Senföl gehen weisse, perlmutterglänzende Blätter über, welche ohne Weiteres bei 150° schmelzen. Durch Untersuchungen von Bellmann¹⁾ und Losanitsch²⁾ wurde in neuester Zeit festgestellt, dass der Schmelzpunkt des Diphenylsulfoharnstoffes bei 150.5—151° liegt.

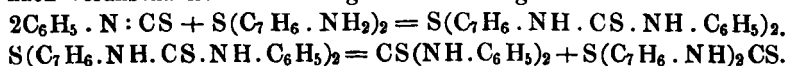
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 21.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1821.

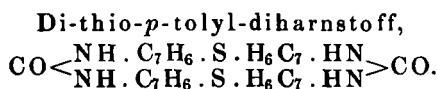
Die Schwefelbestimmung ergab die für die Formel $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ verlangten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	14.04	13.81 pCt.

Die Reaction bei der Destillation verläuft offenbar in der Weise, dass sich zuerst zwei Moleküle Phenylsenföl mit einem Molekül Thio-*p*-toluidin zu Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff vereinigen, welcher durch weiteres Erhitzen in Diphenylsulfharnstoff und den sich weiter zersetzenden Sulfharnstoff: $\text{S}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$ zerfällt. Sie wird demnach veranschaulicht durch folgende Gleichungen:



Wenn man die Destillation, sobald alles überschüssige Phenylsenföl übergangen ist, unterbricht, den Rückstand in Benzol löst und die schmierigen Zersetzungsproducte durch partielles Füllen mit Ligroin entfernt, so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung der noch nicht zersetzte Theil des zuerst gebildeten Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoffs in gelblich gefärbten Nadeln.



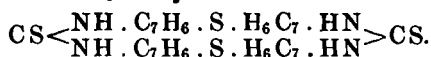
Wird Chlorkohlenoxyd in eine Benzollösung des Thio-*p*-toluidins eingeleitet, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbliche Krystalle des salzsauren Salzes und zugleich ein gelbes, amorphes Pulver aus. Die Masse wurde mit alkoholischem Ammoniak gekocht, das Thio-*p*-toluidin durch Waschen mit Weingeist entfernt, der Harnstoff in einer grossen Menge Alkohol aufgenommen und aus der eingeeengten Lösung wiederholt mit Wasser gefällt.

Die Verbindung bildet zuletzt ein weisses, schwach grau gefärbtes, amorphes Pulver, welches etwas in kaltem, mehr in heissem Alkohol, wenig in Aether, kaum in Benzol löslich ist. Verhältnissmässig am leichtesten löst es sich in Nitrobenzol, krystallisirt aber nicht aus. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Seine geringe Löslichkeit scheint auf eine bedeutende Molekulargrösse zu zeigen, weshalb ich die oben angegebene Formel, anstatt der einfachen: $\text{S}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH})_2\text{CO}$, annehme.

Von concentrirter, kochender Salzsäure wird der Harnstoff nicht angegriffen; in rother rauchender, kalter Salpetersäure löst er sich rasch unter Bildung von Untersalpetersäuredämpfen, in concentrirter, kalter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit unter Gelbfärbung auf.

Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.67	66.37 pCt.
Wasserstoff	5.18	5.51 „

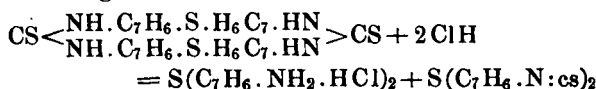
Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff,

Kocht man die Thiobase in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so entwickelt sich schon nach etwa einer Stunde Schwefelwasserstoff und bald darauf scheidet sich ein schweres, weisses, amorphes Pulver aus. Die Ausscheidung hält 7 bis 8 Tage nach, worauf auch die Schwefelwasserstoffentwicklung beinahe gänzlich aufhört. Das so erhaltene, schmutzig weisse Pulver kocht man, behufs Entfernung des aus dem Schwefelwasserstoff entstandenen Schwefels, mit Schwefelkohlenstoff aus; dann reinigt man das Präparat durch Auskochen mit Aether und Alkohol. Sein Schmelzpunkt schwankt zwischen 228° und 231°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es, wie schon das Reinigungsverfahren ersehen lässt, so gut wie unlöslich.

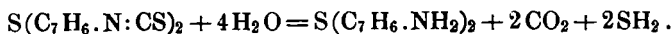
Rothe rauchende Salpetersäure löst den Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff schon in der Kälte, concentrirte Schwefelsäure erst beim Erhitzen.

Concentrirte Salzsäure wirkt auf den Thioharnstoff erst bei höherer Temperatur ein. Ich habe denselben, behufs Darstellung des ihm entsprechenden Senföls, mit concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 150° bis 160° erhitzt, ohne jedoch eine Veränderung zu bemerken. Erst nach weiterem, siebenstündigem Erhitzen auf 170° bis 200° war beim Oeffnen des Versuchsrohres ein gelinder Druck wahrzunehmen; in den ausströmenden Gasen wurden Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd nachgewiesen. Der Wasserauszug des Rohrinhaltes enthielt Thio-*p*-toluidinchlorhydrat und, dem Geruche nach, Spuren eines Mercaptans. Etwa drei Viertel des Sulfoharnstoffes waren unverändert und schmolzen bei 228°; der Schmelzpunkt des angewandten Sulfoharnstoffes lag bei 230°.

Die Reaction scheint in der Weise vor sich zu gehen, dass zuerst gemäss der Gleichung:



das erwartete Senföl entsteht, welches sich bei der hohen Temperatur gleich weiter zersetzt, offenbar im Sinne der Gleichung:

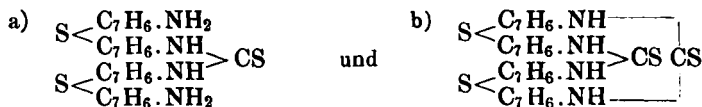


Ausnahmsweise bildete sich beim Kochen des Schwefelkohlenstoffes mit Thio-*p*-toluidin, scheinbar unter denselben Verhältnissen, ein Gemisch zweier Sulfocarbverbindungen. Die Eigenschaften der Mischung glichen denen der reinen Verbindung, der Schmelzpunkt war aber nicht constant und zudem weit über 240° gelegen.

Eine Verbrennung ergab:

0.1260 g Substanz lieferten 0.2950 g Kohlendioxyd und 0.0675 g Wasser.

Hiernach ist in diesem Falle ein Gemenge vermuthlich folgender zwei Harnstoffe entstanden:



	Berechnet		Gefunden
	a)	b)	
Kohlenstoff	65.66	62.94	63.81 pCt.
Wasserstoff	5.66	4.89	5.95 „

Offenbar entsteht zuerst die Verbindung a), welche durch weitere Substitution für gewöhnlich vollständig, hier im Ausnahmefall aber nur theilweise in den normalen Harnstoff b) übergeführt wurde.

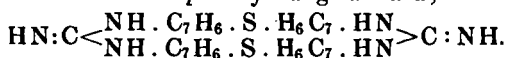
Die Präexistenz der Verbindung a) spricht für die verdoppelte Formel des normalen Harnstoffes, dessen Eigenschaften ohnehin auf ein hohes Molekulargewicht hinweisen.

Ein analoges Gemisch zweier Schwefelharnstoffe entsteht übrigens beim Kochen des Thioanilins mit Schwefelkohlenstoff nicht bloß ausnahmsweise, sondern in der Regel.¹⁾

Die Analysen von drei verschiedenen Präparaten, deren Schmelzpunkte bei 228—229°, 231° und 230° lagen, ergaben auf die Harnstoffformel sub b) stimmende Werthe.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	62.94	62.79	62.90	62.82 pCt.
Wasserstoff	4.89	5.14	5.25	5.16 „
Schwefel	22.38	22.48	22.31	— „

Di-thio-*p*-tolyl-diguandin,



Wird Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich das Oxyd bald intensiv schwarz und nach circa drei Stunden enthält die Lösung keinen Schwefel mehr. Das nur wenig gefärbte, zunächst eingeeengte Filtrat vom Schwefelquecksilber ist mit viel Wasser und hierauf, weil dieses zwar eine starke Trübung, aber nicht einen eigentlichen Niederschlag erzeugte, mit Kochsalz vermischt worden; nahezu sofort schieden sich reichlich weisse Flocken aus. Diese wurden abfiltrirt, zuerst mit reinem Wasser, dann mit verdünntem Weingeist gewaschen und abgepresst. Alle Krystallisationsversuche waren erfolglos.

¹⁾ Merz und Weith, Diese Berichte IV, 391.

Getrocknet bildet die Verbindung ein weisses, amorphes Pulver, welches bei 194—196° unter Zersetzung schmilzt und leicht in Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether und kaltem Alkohol löslich ist.

Die Verbrennung lieferte die verlangten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.91	66.67 pCt.
Wasserstoff	5.58	5.81 »

Das Guanidin hat ausgesprochen basische Eigenschaften und löst sich auch in verdünnten Säuren leicht.

Wird die schwefelsaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich das Guanidinsulfat in weissen Flocken aus. Es besitzt keine Krystallisationstendenz.

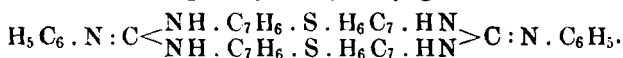
Das Platindoppelsalz: $C_{30}H_{30}N_6S_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ erhält man durch Zugabe von Salzsäure und Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Guanidins. Da das Salz in Alkohol etwas löslich ist, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach dem Erkalten schied sich das Salz als ein braunes, amorphes Pulver aus.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Platin	20.51	20.00 20.30 pCt.

In Aether und Benzol ist das Platindoppelsalz so gut wie unlöslich.

Di-thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,



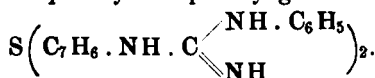
Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Anilin und Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade digerirt. Die Entschwefelung ging leicht vor sich. Ich habe das überschüssige Anilin mit Wasser weggekocht und den dunklen Rückstand mit Weingeist ausgezogen.

Wasser fällte aus dieser Lösung ein noch stark gefärbtes, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether lösliches Harz. Alle Versuche, diesen Körper aus Lösungen, so in Benzol-Ligroin, Aether-Ligroin, Eisessig, Chloroform u. s. w. zu krystallisiren, resp. rein zu erhalten, blieben erfolglos. Schmelzpunkt übrigens circa 118—119°.

Die Analyse ergab ziemlich genau die verlangten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.04	73.36 pCt.
Wasserstoff	5.51	5.40 »

Das diphenylirte Guanidin löst sich unschwer in Säuren. Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Diese Base entsteht beim Erhitzen von Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak und Quecksilberoxyd. Die Bildung von Schwefelquecksilber vollzieht sich rasch. Aus der davon abfiltrirten und eingeengten Lösung fällt auf Zusatz von Wasser die Base in grauen Flocken aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin gereinigt und in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153° erhalten. Die Krystalle lösen sich in Alkohol, Aether und ebenso in Benzol schon in der Kälte leicht auf.

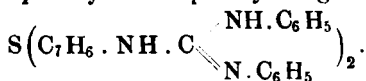
Ihre Analyse brachte das erwartete Resultat.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.00	69.79 pCt.
Wasserstoff	5.83	6.06 „

Das Platindoppelsalz: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ wird auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur alkoholischen Lösung der Base allmählich abgesetzt als ein gelbes, amorphes, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösliches Pulver.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Platin	21.85	21.43 pCt.

Thio-*p*-tolyl-tetraphenyl-diguanidin,

Der Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfharnstoff wird in warmer alkoholischer Lösung bei überschüssig vorhandenem Anilin und Quecksilberoxyd unschwer entschwefelt. Aus dem Filtrat vom Schwefelquecksilber hinterbleibt, nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Wegkochen des überschüssigen Anilins mit Wasser ein sprödes, dunkelgefärbtes, in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte sehr leicht lösliches Harz. Dasselbe ist in Alkohol aufgenommen, wiederholt mit neuen Mengen Thierkohle gekocht und schliesslich aus der filtrirten Lösung mit überschüssigem Wasser und Kochsalz gefällt worden. Nach dem Auswaschen mit reinem Wasser bildet es ein graues, amorphes, bei 106° schmelzendes Pulver. Alle weiteren Reinigungsversuche waren erfolglos.

Die Verbrennung ergab der oben angeführten Formel ziemlich scharf entsprechende Resultate.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.95	75.97 pCt.
Wasserstoff	5.70	5.91 „

Dioxythiotoluol, $S(C_6H_3.CH_3.OH)_2$

erhält man durch Kochen des Tetrazothiotoluolchlorids mit Wasser.

Das Thio-*p*-toluidin wird für ein Molekül in vier Molekülen Salzsäure aufgenommen, mit Eiswasser vermischt und dann unter beständiger Kühlung und starkem Schütteln eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit im Verhältniss von zwei Molekülen allmählich zugesetzt. Die Flüssigkeit wird nach etwa 12 Stunden mit noch mehr Wasser verdünnt, hierauf langsam und während mehrerer Stunden erhitzt — schliesslich bis zum Sieden. Beim Steigen der Temperatur findet eine fortwährende Gasentwicklung statt und ist diese bei etwa 80° am lebhaftesten. Auch schied sich auf der Flüssigkeit eine dunkle, harzartige Substanz aus.

Da ein Versuch die Erfolglosigkeit einer Destillation mit Wasserdampf zeigte, so habe ich die gesammte Reaktionsmasse mit Aether ausgeschüttelt, den Aether abgehoben, abdestillirt und die zurückgebliebene dunkle Masse zu reinigen versucht. Doch ist dies nicht gelungen und es scheint der Aether hier, wie bekanntlich auch in einigen anderen Fällen, förmlich verschmierend zu wirken, resp. eine Oxydation zu vermitteln.

Versuche speciell mit dem ausgeschiedenen Harz führten übrigens auch nicht zum Ziel. Ich hielt mich daher bei späteren Versuchen an die vom Harz getrennte, trübe Flüssigkeit und sättigte sie mit Kochsalz. Nach kurzer Zeit schieden sich rothbraune Flocken aus, welche abgepresst, in Natronlauge aufgenommen und, weil sich diese Lösung an der Luft rasch färbt, sofort durch Salzsäure wieder abgeschieden wurden. Noch waren die Flocken gelblich gefärbt. Ich erhielt dieselben durch mehrfach wiederholtes Lösen in Lauge und Fällen mit Salzsäure beinahe rein weiss, aber sie färbten sich schon in der sauren Flüssigkeit, sehr rasch auf dem Filter und bildeten, nach dem Trocknen, ein röthlichbraunes, amorphes Pulver.

Zu Substanz von derselben Beschaffenheit gelangte ich auch, und zwar bequemer, als ich die durch Kochsalz abgeschiedenen rothbraunen Flocken in Benzol löste und mit Petroläther abgestuft wieder fällte. Der erste Niederschlag ist dunkel gefärbt, dann jedoch folgt fast weisse Substanz, welche sich aber an der Luft wieder stärker färbte.

Die Analyse zweier frisch dargestellten Präparate stimmte übrigens auf ein Dioxythiotoluol.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	68.29	68.82	68.51 pCt.
Wasserstoff	5.69	5.90	6.28 „

Das Dioxythiotoluol ist in Wasser schwer löslich; viel leichter löst es sich, namentlich in der Wärme, in Weingeist, Aether und sehr leicht in Benzol. Es schmilzt bei circa 135°.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit etwas Salpetersäure ausgesprochen gelb, mit salpetriger Säure (in concentrirter Schwefelsäure gelöst) dunkelviolet.

Vermischt man die Lösung des Dioxythiotoluols in nicht überschüssigem Alkali mit dem vom Thiotoluidin derivirenden Tetrazochlorid, so wird sie bordeauxroth und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Farbkörper als rothes, amorphes Pulver aus.

Krystallisationsversuche mit diesem Körper aus Weingeist, Aether Benzol und noch anderen Solventien waren ohne Erfolg.

Zuletzt sei erwähnt, dass ich nach Sandmeyer's Methode versucht habe, das Thio-*p*-toluidin in das ihm entsprechende Dichlor-, resp. Dibrom- und Dicyanthiotoluol überzuführen, ohne aber an's Ziel zu gelangen. Die Kupfersalze veranlassten in diesem Fall eine reichliche Bildung von dunkler, unerquicklicher Materie.

Spätere Versuche, um das Dichlorthiotoluol aus dem Tetrazochlorid des Thiotoluols durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure — also nach Gasiorovski und Wayss — darzustellen, lieferten ein unschwer erstarrendes, chlorhaltiges Oel, doch ist mir, in Folge veränderter Lebenslage, leider nicht möglich gewesen, diese Untersuchung fortzusetzen.

Zusammenfassung.

Wie schon aus Mittheilungen von Merz und Weith hervorgeht, besitzt das Thio-*p*-toluidin den Charakter einer zweisäurigen Base. Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen leicht. Besonders gilt dies vom Pikrat, welches sich zur Reingewinnung der aus *p*-Toluidin und Schwefel dargestellten, noch rohen Thiobase sehr gut eignet.

Auch die Substitutionsderivate des Thio-*p*-toluidins mit einfacheren Säureradicalen, so das Acetyl- und Benzoylthio-*p*-toluid zeigen Krystallisationstendenz, aber nicht so, wenigstens im Durchschnitt, die complicirteren harnstoffartigen Abkömmlinge und das Gleiche trifft auch zu für die guanidinartigen Körper.

Nachfolgend eine kurze Uebersicht der von mir dargestellten neuen Derivate des Thio-*p*-toluidins.

Bromwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2BrH$. Weisse, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und concentrirter Bromwasserstoffsäure schwer lösliche Nadeln.

Jodwasserstoffsäures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2JH$. Hellbraune, verflachte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser und verdünnter Jodwasserstoffsäure.

Pikrinsaures Thio-*p*-toluidin, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe, seidenglänzende, in Alkohol, heissem Benzol und heissem Wasser leicht, in Aether kaum lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 179° .

Thio-*p*-acettoluid, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$. Dargestellt aus Essigsäureanhydrid und Thio-*p*-toluidin. Atlasglänzende, weisse Nadeln. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Schmelzpunkt 211° .

Thio-*p*-benzoyltoluid, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$. Dargestellt aus Thio-*p*-toluidin mit Benzoylchlorid. Glänzend weisse, in Alkohol, Benzol und Aether lösliche Nadeln. Schmelzpunkt $185-186^\circ$.

Thio-*p*-tolylurethan, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Bereitet aus Chlorameisensäureäthylester und Thio-*p*-toluidin. Weisse, in warzigen Aggregaten gruppirte, flüchtige Nadelchen. Löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Schmelzpunkt 114° .

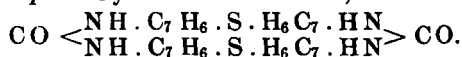
Thio-*p*-tolyl-diharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Erhalten aus salzsaurem Thio-*p*-toluidin und Kaliumisocyanat. Weisse, seidenglänzende Nadeln mit einem Molekül Krystallbenzol. Schmelzpunkt $150-151^\circ$. Leicht löslich in Aether, Alkohol, warmem Benzol und warmem Wasser.

Thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff, $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Dargestellt aus Rhodanammonium und salzsaurem Thio-*p*-toluidin. Weisses, amorphes, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer lösliches Pulver. Schmelzpunkt $120-121^\circ$.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff,
 $S(C_7H_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

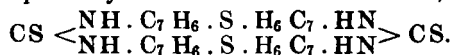
Dargestellt aus Phenylsenföl mit der Thiobase. Weisse, in Aether, Alkohol und Benzol lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 134° . Zersetzt sich beim Erhitzen unter Auftreten von Diphenylthioharnstoff.

Di-thio-*p*-tolyl-diharnstoff,

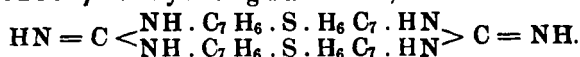


Bereitet aus Chlorkohlenoxyd und Thio-*p*-toluidin. Grauweisses, amorphes Pulver. Schwer löslich in Benzol und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol.

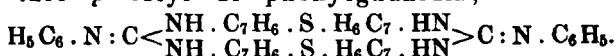
Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff,



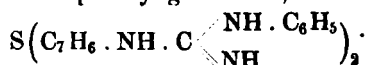
Dargestellt aus der Thiobase mit Schwefelkohlenstoff. Weisses, amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Schmelzpunkt $228-231$.

Di-thio-*p*-tolyl-diguanidin,

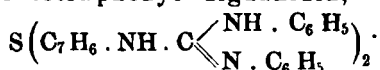
Entsteht beim Erwärmen des Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoffs mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd. Weisses, amorphes Pulver, welches bei 194—196° schmilzt und in Benzol und Alkohol, schwerer in Aether löslich ist. Sein Platindoppelsalz, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ bildet ein braunes, amorphes, schwer in Alkohol lösliches Pulver.

Di-thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Dargestellt durch Erwärmen von Di-thio-*p*-tolyl-di-sulfoharnstoff mit Anilin und Quecksilberoxyd. Braunes, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Harz. Schmelzpunkt 118—119°.

Thio-*p*-tolyl-di-phenylguanidin,

Entsteht aus Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd. Kleine, weisse Nadeln, welche in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 152—153°. Das Platindoppelsalz: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ bildet ein gelbes, amorphes, kaum in Alkohol lösliches Pulver.

Thio-*p*-tolyl-tetraphenyl-diguanidin,

Erhältlich durch Erwärmen von Thio-*p*-tolyl-di-phenylsulfoharnstoff mit Anilin und Quecksilberoxyd. Graues, amorphes, in Alkohol und Benzol sehr leicht lösliches Pulver. Schmelzpunkt 106°.

Dioxythiotoluol, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH})_2$. Dargestellt aus Tetraazothiotoluolchlorid durch Kochen mit Wasser. Braunes, amorphes, in Benzol, Alkohol und Aether reichlich bis leicht, in Wasser spärlich lösliches Pulver. Schmelzpunkt 135°.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.