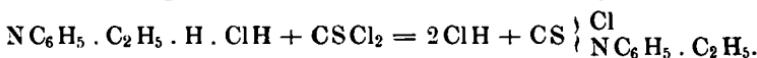


348. O. Billeter: Ueber die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf secundäre Amine.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Thiocarbonylchlorid wirkt auf Methyl- und Aethylanilin analog dem Chlorkohlenoxyd unter Bildung von substituirten Thiocarbaminchloriden. Es genügt die wässrige Lösung der Base, 1 Molekül, mit 1 Molekül von in Chloroform gelöstem Thiocarbonylchlorid zu schütteln, um beinahe vollständige Umsetzung herbeizuführen. Durch Neutralisiren der frei gewordenen Säure und erneutes Schütteln wird die Reaction zu Ende geführt. Man hat also z. B. mit Aethylanilin:

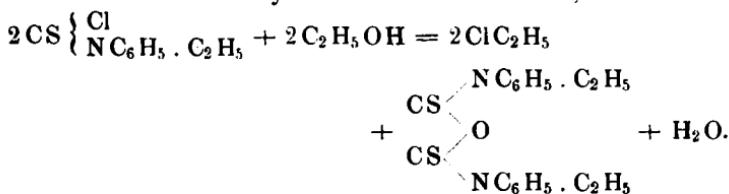


Die nach dem Abdestilliren des Chloroforms bald zur bräunlichen Krystallmasse erstarrenden Chloride sind leicht durch Umkristallisiren aus Ligroin zu reinigen.

Zur Darstellung der Thiocarbaminchloride können direct die bei der Alkylierung von Anilin erhaltenen Gemische der secundären und tertiären Basen verwandt werden, da die letzteren unter den angegebenen Bedingungen von Thiocarbonylchlorid nicht oder doch nur langsam und erst in zweiter Linie angegriffen werden.

Die so gewonnenen Verbindungen sind äusserst leicht in Chloroform, leicht in Ligroin löslich; auch Aether nimmt sie unverändert auf. An feuchter Luft zersetzen sie sich allmählig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

Alkohol löst die disubstituirten Thiocarbaminchloride ebenfalls zunächst unverändert. Nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen, hat eine komplexe Umsetzung statt, welche theilweise in dem Sinne verläuft, dass unter Bildung von Chloralkyl das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, wobei das gebildete Hydrat sofort weiter in Anhydrid — Thiocarbaminoxyd — und Wasser zerfällt; z. B.:



Ein anderer Theil des Chlorids erleidet eine tiefer greifende Zersetzung; es entsteht unter Abscheidung von Alkylanilinchlorhydrat eine nicht unverändert destillirende ölige Flüssigkeit, welche noch nicht eingehender studirt wurde. Offenbar wird dabei auch der Schwefel in Mitleidenschaft gezogen, denn bei der Destillation wird zunächst Mercaptan abgespalten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und Alkalien wird später berichtet werden.

Mit Salzsäure im Rohr erhitzt zerfallen die Chloride glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethyl- resp. Methylanilin.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid, $\text{CSClNC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Die erste Krystallisation aus Ligroin liefert den Körper in gut ausgebildeten, 4—6 mm dicken, mehrere Centimeter langen Prismen, welche den richtigen Schmelzpunkt besitzen, jedoch noch honiggelb gefärbt sind. Durch Umkrystallisiren gereinigt konnte der Körper nur mehr in etwa 1 mm dicken, aber beinahe farblosen Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 56.5—57°.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

- I. Angewandt: 0.200 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2295 g, Chlorsilber 0.1397 g.
 II. Angewandt: 0.200 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2290 g, Chlorsilber 0.1365 g.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSCl}$	Gefunden	
		I.	II.
S	16.05	15.8	15.75 pCt.
Cl	17.77	17.3	16.9 »

Aethylphenylthiocarbaminoxyd, $(\text{CS} \cdot \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Wird das Chlorid mit etwa dem doppelten Gewicht Alkohol kurze Zeit erwärmt, so scheidet sich der neue Körper beim Erkalten in Form von derben citronengelben Nadeln oder Prismen ab, die sofort rein genug sind, jedoch leicht aus kochendem Alkohol umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 143—143.5°. 100 Theile Alkohol lösen bei 15° 0.7 Theile der Verbindung; sie ist leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin.

Aus 5 g Chlorid wurden etwas mehr als 2 g Oxyd erhalten. Wird das Chlorid mit etwa der theoretischen Menge Alkohol ($\frac{1}{4}$ seines Gewichtes) über den Schmelzpunkt erhitzt, so tritt stürmische Gasentwicklung auf.

Das entweichende Gas besteht aus Aethylchlorid mit wenig Chlorwasserstoff. Der fest gewordene Rückstand, mit Alkohol gewaschen, liefert das reine Carbaminoxyd.

Analyse des Aethylphenylcarbaminoxyds:

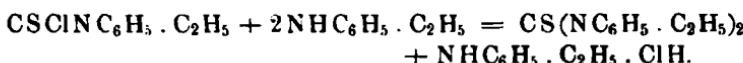
- I. Angewandt: 0.2008 g. Gefunden: Baryumsulfat 0.2729 g.
 II. Angewandt: 0.2489 g. Gefunden: 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei $b = 725$ mm, $t = 14.5^\circ$.
 III. Angewandt: 0.2556 g. Gefunden: 20.1 ccm feuchten Stickstoff bei $b = 727$ mm, $t = 14^\circ$.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2O$	I.	II.	III.
S	18.60	18.7	—	— pCt.
N	8.14	—	8.6	8.9 •

Methylphenylthiocarbaminchlorid, $CSCl \cdot NC_6H_5 \cdot CH_3$, scheidet sich aus seinen Lösungen in der Regel als Öl ab. Gut ausgebildete, schwach gelbliche Krystalle werden erhalten, wenn die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Ligroinlösung durch ein Kältegemisch abgekühlt wird. Schmelzpunkt $34.5 - 35^{\circ}$.

Methylphenylthiocarbaminoxyd, $(CSNC_6H_5 \cdot CH_3)_2O$. Wird wie die Aethylverbindung gewonnen, doch in noch kleinerer Ausbeute. Schweißgelbe Krystalle, dem Aethylderivat völlig ähnlich, doch viel leichter in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 116.5° .

Mit Aethyl- oder Methylanilin (2 Moleküle) auf dem Wasserbade erwärmt, setzen sich die beschriebenen Thiocarbaminchloride unter plötzlich auftretender starker Wärmeentbindung um, es entstehen tetra-substituierte Thioharnstoffe neben dem Chlorhydrat der angewandten Base; z. B.:



Durch Umkristallisiren aus Ligroin und Alkohol gereinigt stellen diese Verbindungen vollkommen farblose, wohl ausgebildete Krystalle dar; sie sind, zum Unterschied von den mono- und disubstituierten Thioharnstoffen und entsprechend der Abwesenheit von an Stickstoff gebundenem Wasserstoff, in Alkalien vollkommen unlöslich.

Hr. A. Strohl, welcher mich bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt hat, hat bisher die folgenden Repräsentanten dargestellt:

Diäthyldiphenylthiocarbamid, $CS(NC_6H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Kristallisiert aus Ligroin in weissen Tafeln, aus Alkohol beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in Prismen. Schmelzpunkt 75.5° .

Analyse:

Substanz 0.2045 g. Baryumsulfat 0.1684 g. Schwefel gefunden 11.3 pCt. Theorie 11.27 pCt.

Dimethyldiphenylthiocarbamid, $CS(NC_6H_5 \cdot CH_3)_2$, wurde aus Ligroin in, denen des gewöhnlichen Harnstoffs ähnlichen, gestreiften Prismen erhalten, aus Alkohol in sehr gut ausgebildeten monoklinen Krystallen. Schmelzpunkt 72.5° .

Analyse:

Substanz 0.2212 g. Baryumsulfat 0.2006 g. Schwefel gefunden 12.44 pCt. Theorie 12.5 pCt.



Krystallisiert aus Ligroin und aus Alkohol in Formen, welche denjenigen völlig ähnlich sind, die aus der vorigen Verbindung beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten werden. Schmelzpunkt 49.5°.

Analyse:

Substanz 0.1959 g. Baryumsulfat 0.1706 g. Schwefel gefunden 11.94 pCt. Theorie 11.85 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

349. Theodor Curtius: Ueber das Diamid (Hydrazin).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man Diazoessigäther mit heißer concentrirter Kalilauge behandelt, entsteht das in grossen, gelben Prismen krystallisirende Kalisalz einer neuen Diazofettsäure. Dieses Salz zeichnet sich vor den früher beschriebenen fetten Diazoverbindungen dadurch aus, dass auf Zusatz von Mineralsäuren zu seiner Lösung die frei gewordene Diazosäure sich nicht mehr unter Stickstoffentwickelung zersetzt, sondern in goldgelben, flimmernden Täfelchen unverändert ausgeschieden wird.

Mit einer umfangreichen Untersuchung dieser schönen Körper, welche in naher Beziehung zu den früher von mir als »Pseudodiazo-verbindingen« beschriebenen¹⁾, aus Diazoessigäther und Ammoniak erhaltenen Substanzen stehn, bin ich mit Hrn. J. Lang im hiesigen Laboratorium zur Zeit noch beschäftigt. Ich möchte an dieser Stelle die Aufmerksamkeit nur auf einen sehr interessanten Vorgang lenken, welcher sich vollzieht, wenn man die erwähnte freie Diazofettsäure mit verdünnter heißer Schwefelsäure behandelt.

Digerirt man nämlich die goldgelbe, wässrige Lösung der Säure kurze Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich dieselbe, ohne dass Stickstoffentwickelung eintritt, vollkommen, und nach dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1287: Diazoverbindungen der Fettreihe (München 1886), pag. 102.