

Bei vier activen Säuren dürfte wohl jede ein Viertel des Gesammtgewichtes ausmachen. Nun haben wir aber, unter Berücksichtigung der erwähnten Verluste, mehr als  $\frac{1}{4}$  — nahezu fast  $\frac{1}{3}$  — des gesammten in Arbeit genommenen Zimmtsäuredibromids an sehr hoch polarisirender Rechtssäure gehabt<sup>1)</sup>, und auch in der niedriger (von  $\alpha_D = + 52$  bis  $44^\circ$ ) polarisirenden Rechtssäure muss, wie schon die fortgesetzte gleiche Spaltungsfähigkeit ergiebt, sowie nach der obigen Annahme über die relativen Drehungsvermögen noch der Haupttheil hochpolarisirende Rechtssäure gewesen sein.

Der sichere Beweis bleibt allerdings vorläufig von der Richtigkeit der obigen Schlussfolgerungen abhängig.

Beiläufig sei, zusätzlich zu dem letzthin erwähnten Methyläther, noch angeführt, dass der Rechtszimmtsäuredibromidäthylester, der aus Schwefelkohlenstoff in hübschen wasserklaren Krystallen erhalten wird und bei  $71^\circ$  schmilzt, das Drehungsvermögen  $\alpha_D = + 59.1^\circ$  besitzt.

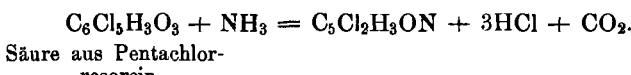
Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

### 315. Th. Zincke und O. Fuchs: Ueber Imidoderivate gechlorter Diketo-R-pentene.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 26. Juni).

Wie wir in diesen Berichten 26, 317 kurz erwähnt haben, reagiren die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins dargestellten gechlorten  $\delta$ -Ketonsäuren in eigenartiger Weise mit Ammoniak, 1 Mol.  $\text{CO}_2$  und 3 Mol. HCl werden frei, während NH eintritt, z. B.:



Es gehen indessen nicht alle auf S. 513 aufgeführten  $\delta$ -Ketonsäure diese Reaction ein, bei den Säuren III, V und VII hat sie beispielsweise versagt, so dass nur die folgenden vier Ketonsäuren in die Ammoniakderivate haben übergeführt werden können.

- I.  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ ,      |      aus Pentachlor-
- II.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ ,      |      resorcin,
- III.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ , aus Hexachlorresorcin,
- VI.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ , aus Pentachlororcin.

Was den Verlauf der Reaction angeht, so liegt die Annahme, dass hier Bildung von Pyridonderivaten stattfindet, sehr nahe; aus

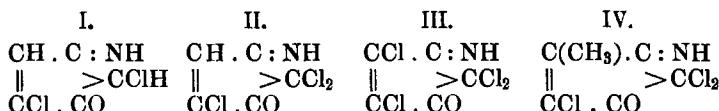
<sup>1)</sup> Die Fractionen bis  $57^\circ$  dürfen als so gut wie rein angesehen werden.

der Säure I kann die Verbindung:  $\begin{array}{c} \text{C Cl}_2 \cdot \text{C O} \cdot \text{C Cl} \\ | \\ \text{N} = \text{CH} - \text{CH} \end{array}$  sich bilden, ihre Entstehung würde ohne Schwierigkeiten zu verstehen sein. Wie leicht sich derartige Derivate aus offenen 5gliedrigen Kohlenstoffketten mit Ammoniakresten bilden, haben wir selbst gelegentlich unserer Untersuchung über das Hexachlordiniketo-*R*-hexen gezeigt<sup>1)</sup>.

Allein der Umstand, dass die entstehenden stickstoffhaltigen Derivate schwachsäuren Charakter besitzen, im Stande sind, Natriumsalze zu bilden, sowie das später zu besprechende Verhalten bei der Reduction, waren wenig geeignet, dieser Ansicht Vorschub zu leisten, es mussten bei der Untersuchung andere Gesichtspunkte geltend gemacht werden.

Es kam hinzu, dass wir die aus Säure III nach dem gegebenen Schema entstehende Verbindung auch auf anderem Wege, nämlich durch Entziehung von Wasser aus einem Amid,  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}_3\text{ON}$ , erhielten, dieses Amid entsteht aus dem Diketon  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \\ || \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \end{array} > \text{CCl}_2$  durch Einwirkung von Ammoniak, wahrscheinlich entspricht es der Formel:  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CONH}_2$ , doch hat dieselbe noch nicht scharf bewiesen werden können<sup>2)</sup>, so dass auch an eine Verbindung:  $\text{CCl} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$   
 $\begin{array}{c} || \\ \text{CCl} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{CCl}_2$  gedacht werden kann, aber weder aus dieser, noch aus dem Säureamid lässt sich die Bildung eines Pyridonderivats in verständlicher Weise herleiten.

Man kommt in der That bei der Untersuchung dieser aus den obigen Säuren entstehenden Ammoniakderivaten sehr bald zu der Ueberzeugung, dass das Stickstoffatom sich nicht innerhalb eines sechsgliedrigen Rings befinden kann, es lässt sich auf verschiedenen Wegen als Ammoniak eliminiren und man erhält dann Säuren, welche als Spaltungsproducte fünfgliedriger gechlorter Diketone erscheinen; mit anderen Worten, die Ammoniakproducte sind Derivate der früher von uns beschriebenen Diketo-*R*-pentene<sup>3)</sup>, es sind Imidovertbindungen derselben, denen wir die folgenden Formeln geben:



Die Verbindung I entsteht aus der Säure I, die Verbindung II aus Säure II u. s. w.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 267, 1.

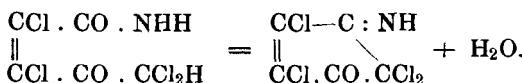
<sup>2)</sup> Zinke und Rabinowitzsch, diese Berichte 24, 920.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 513.

Der Verlauf der Reaction ist leicht zu deuten, er entspricht dem Uebergang jener Säuren in Diketo-*R*-pentene unter dem Einfluss von kohlensaurem Natron, nur dass hier sich NH an Stelle von Cl<sub>2</sub> stellt, während dort 1 At. O eintritt.

Die Säure I würde als erstes Product die Verbindung: CCl<sub>2</sub>H . CO . CCl . CH . C(NH) . COOH liefern, welche nun CO<sub>2</sub> und HCl abgibt und in das Diketooimid: CHCl . CO . CCl : CH . C(NH) übergeht. Unentschieden bleibt es, in welcher Reihenfolge dieser Austritt stattfindet.

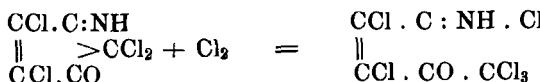
Die Bildung eines Imidoketons aus dem Amid C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ON ist ebenfalls leicht zu verstehen; kommt letzterem die Oxyformel zu, so leuchtet die Bildung eines Imids ohne Weiteres ein, ist es dagegen, wie wir glauben, ein Säureamid<sup>1)</sup>, so findet der Wasseraustritt in der Weise statt, dass die NH<sub>2</sub>-Gruppe nur 1 At. H verliert — andernfalls hätte ein Cyanid entstehen müssen — und das zweite H-Atom von der Gruppe CCl<sub>2</sub>H genommen wird.



Für die Ansicht, dass hier Imidoderivate von Diketonen vorliegen, spricht ganz wesentlich eine Reihe von Umwandlungen, welche wir mit den vier Derivaten haben vornehmen können.

Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sie Ammoniak ab und nehmen 2 At. O und 2 At. H auf, die entstehenden Verbindungen<sup>2)</sup> sind Ketosäuren von der Formel: CCl<sub>2</sub>H . CO . CCl : CO . COOH, welche durch Aufnahme von Chlor übergehen in die schon früher von uns beschriebenen Säuren: CCl<sub>3</sub> . CO . CCl : CR . COOH (R = H, Cl, CH<sub>3</sub>).

Werden die fraglichen Derivate mit Chlor behandelt, so findet Aufnahme von 2 At. Chlor statt, die entstehenden Verbindungen zeigen das Verhalten von Imidchloriden, sie enthalten augenscheinlich die Gruppe C(NH)Cl. Es muss somit eine Spaltung der fünfgliedrigen Kette zwischen CCl<sub>2</sub> und C(NH) eingetreten sein, z. B.



Diese Imidchloride können leicht übergeführt werden in Säureamide und weiter in Säuren (C(NH)Cl geht dabei in CO .

<sup>1)</sup> Wir halten diese Auffassung für die richtige, weil sich das Amid in die zugehörige Säure umwandeln lässt (vgl. d. exp. Theil).

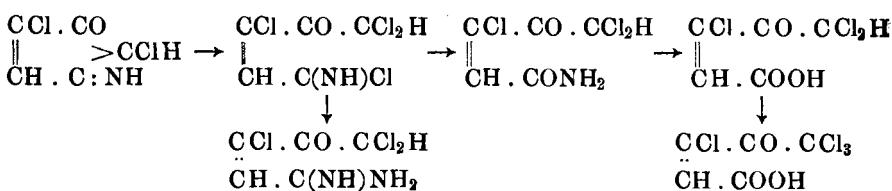
<sup>2)</sup> Bei dem Imidketon I ist diese Umwandlung nicht gelungen, wahrscheinlich zersetzt sich die entstehende Säure.

NH<sub>2</sub> und COOH über) und diese Säuren sind identisch mit den eben besprochenen von der Formel: CCl<sub>3</sub>.CO.CCl:CR.COOH.

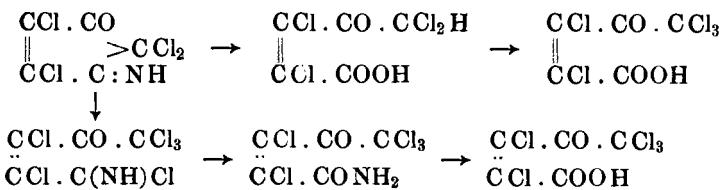
In einem Fall — bei der Verbindung I — haben wir das Imidchlorid auch in das zugehörige Amidin, welches C(NH).NH<sub>2</sub> enthält, umgewandelt.

Die folgende Zusammenstellung ergibt die beobachteten Uebergänge, als Beispiele sind die Verbindungen I und III gewählt worden:

I.



III.



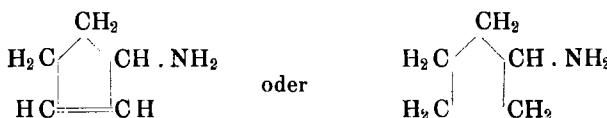
Wie man sieht, enthalten alle Spaltungsproducte offene Ketten; in Bezug auf ihre Interpretation ist ein Irrthum wohl ausgeschlossen, da die Endproducte der Umwandlung uns bereits gut bekannt sind. Höchstens könnte man bei den Imidchloriden zweifelhaft sein, aber die Umwandlung, einerseits in ein Amidin (Ersatz von Cl durch NH<sub>2</sub>), andererseits in Säureamide und Säuren darf als ausreichender Beweis angesehen werden.

In den ursprünglichen Verbindungen kann eine offene Kette nicht vorhanden sein; macht man diese Voraussetzung, so können die betreffenden Verbindungen nur die Nitrile der zugehörigen Säuren sein. Die Verbindung III müsste durch die Formel: CCl<sub>2</sub>H.CO.CCl:CCl.CN ausgedrückt werden. Der Uebergang in die Säure steht damit natürlich ganz im Einklang, nicht aber das Verhalten gegen Chlor; die Addition von 2 At. Chlor unter Bildung von Verbindungen, welche CCl<sub>3</sub>.CO und außerdem ein leicht austauschbares Chloratom enthalten, kann dann nur durch die Annahme, dass das Chlor auf die Gruppe CCl<sub>2</sub>H.CO substituierend wirkt und nun Addition von HCl an CN eintritt, erklärt werden. Auch ist die Herleitung solcher Nitrite aus den angewandten δ-Ketonsäuren nur mit Hülfe von Atomverschiebungen möglich, während sie bei unserer Auffassung keinen

Schwierigkeiten begegnet, wir vergleichen die Einwirkung von Ammoniak mit der von Soda, worauf schon hingewiesen wurde.

Auffällig ist allerdings die leichte Spaltbarkeit dieser Imidoketone; während das zugehörige Diketon:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  erst bei  $180 - 200^\circ$  in das Säurechlorid:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$  übergeht<sup>1)</sup>, erfolgt hier die Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur in essigsaurer Lösung; sie tritt aber nicht zwischen CO und  $\text{CCl}_2$  ein, sondern  $\text{CCl}_2$  und C:NH werden getrennt, gerade die Bindung zwischen diesen beiden Gruppen wird am leichtesten gelöst, leichter jedenfalls, als die zwischen  $\text{CCl}_2$  und CO, wie dieses auch das Verhalten der Imidoketone gegen Salzsäure zeigt.

Von Interesse ist jetzt noch die Reduction unserer Imidoketone, lässt sich dieselbe in einfacher Weise erreichen, so wird man Amido-derivate ringförmiger Kohlenwasserstoffe, des R-Pentens oder des R-Pentylens (Pentamethylens) erhalten:

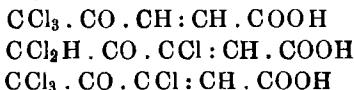


bei partieller Reduction vielleicht auch die Alkohole dieser Amine.

Einige Vorversuche sind bereits ausgeführt worden; bei Anwendung von Natriumamalgam und von Jodwasserstoff als Reduktionsmittel haben wir als einzige fassbares Product Ammoniak erhalten, bei Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol erhält man dagegen in anscheinend guter Ausbeute eine flüssige Base von charakteristischem piperidinartigen Geruch, sie raucht stark an der Luft und giebt ein pikrinsaures Salz, welches bei  $274^\circ$  schmilzt, also viel höher, wie das entsprechende Piperidinsalz.

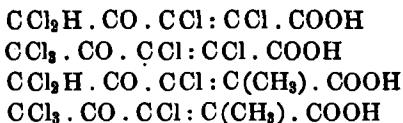
Diese Versuche sollen jetzt weiter geführt und auch auf das Orcinderivat ausgedehnt werden. Hoffentlich gelingt es uns, ausreichende Mengen dieser nach verschiedenen Richtungen hin interessanten Basen zu gewinnen.<sup>2)</sup>

Hervorheben wollen wir noch, dass auch die Kenntniss der gechlorten Acetylacrylsäuren durch diese Arbeit erweitert ist, wir kennen jetzt die folgenden:



<sup>1)</sup> Zincke und Lohr, diese Berichte 25, 2227.

<sup>2)</sup> Das Amidopentamethylen ist inzwischen von J. Wislicenus beschrieben worden (Ann. 275, 315) und wird es sich jetzt leicht entscheiden lassen, welcher Reihe unsere Verbindung angehört.



Die Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$  haben wir auch aus dem Amid  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}_3\text{NO}$  darstellen können, welches Zincke und Rabinowitsch aus dem Diketon  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  durch Einwirkung von Ammoniak erhielten. Hiernach erscheint es als das Amid jener Säure, es ist nicht wahrscheinlich, dass es ein Additionsproduct des Diketons ist (vergl. im Uebrigen weiter oben).

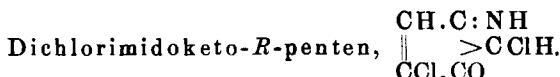
### Experimenteller Theil.

Die Umwandlung der gechlorten Ketonsäuren in gechlorte Imidoketone bereitet keine Schwierigkeiten, man lässt entweder Ammoniak auf die freie Säure einwirken oder man löst die Säure vorher in essigsaurem Natron. Im ersten Fall muss die Säure in Wasser gut verheilt werden, dann fügt man langsam und unter guter Kühlung mit Eis so lange verdünntes Ammoniak hinzu, bis dasselbe vorwalzt. Die Bildung der Imidovertbindung tritt schon ein, noch ehe alle Säure neutralisiert ist. Sie ist beendet, sobald Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, man setzt dann Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu und krystallisiert das abgeschiedene Product nach dem Absaugen und Auswaschen aus beissem Alkohol um, eventuell unter Zusatz von Thierkohle.

Bei dem zweiten Verfahren löst man die Säure in überschüssigem Natriumacetat (10procentige Lösung), fügt Eisstücke hinzu und dann langsam verdünntes Ammoniak bis zum Stehenbleiben der alkalischen Reaction.

Die Ausbeute ist im Ganzen eine gute, doch lassen sich auch bei sorgfältiger Kühlung nicht Nebenreactionen vermeiden, so namentlich bei den Säuren, welche  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  enthalten, hier spaltet sich immer etwas Chloroform ab, das Ammoniak wirkt wie freies Alkali.

In ihrem Habitus zeigen die vier Verbindungen grosse Aehnlichkeit.



Aus der Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  in Natriumacetatlösung dargestellt. Krystallisiert aus beissem Alkohol in langen, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei  $174^{\circ}$  schmelzen, aber schon

bei niederer Temperatur sublimiren. Ausser im Wasser ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; mit Natron bildet es ein leicht lösliches Salz.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_2H_3NO$ .

Procente: C 36.60, H 1.86, Cl 43.25.

Gef. » » 36.76, » 2.31, » 42.95.

Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt eine weitgehende Zersetzung ein, eine Umwandlung in die Säure:  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot COOH$  ist nicht gelungen, wohl aber die Ueberführung in das Imidchlorid,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot C(NH)Cl$ , in das Säureamid,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot COOH$ ; auch das Amidin,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl \cdot CH \cdot C(NH)NH_2$ , haben wir aus obigem Imidchlorid dargestellt.

*Ueberführung in das Imidchlorid*,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot C(NH)Cl$ . Man vertheilt das Imidoketon in 10 Tb. Chloroform und leitet Chlor ein, das Keton geht bald in Lösung, nach mehrstündigem Stehen lässt man rasch verdunsten, streicht den krystallinischen Rückstand auf Thonplatten und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Das Imidchlorid krystallisiert in farblosen Prismen, welche bei 130° schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, in Wasser, Salzsäure, sowie in Sodalösung unlöslich. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_4ONH_3$ :

Procente: C 25.55, H 1.28, Cl 60.38.

Gef. » » 25.73, » 1.38, » 59.95.

Das Imidchlorid ist sehr reactionsfähig, es lässt sich leicht in das Amid und in das Amidin überführen.

*Ueberführung in das Amid*,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot CONH_2$ . Aus dem eben beschriebenen Imidchlorid erhält man das Amid, indem man in Natronlauge löst, mit Salzsäure ansäuert und mit Aether aussieht. Einfacher ist die directe Darstellung aus dem Imidoketon,  $C_5Cl_2H_3NO$ , man suspendirt in Eisessig, sättigt mit Chlor und lässt einige Stunden stehen, beim Abdunsten hinterbleibt das Amid, welches nach dem Trocknen auf Thonplatten aus Aether-Benzin umkrystallisiert wird. Als erstes Product entsteht natürlich das Imidochlorid, welches aber unter den gegebenen Verhältnissen Wasser aufnimmt und in das Amid übergeht.

Das Amid krystallisiert in farblosen, schönen Prismen oder dicken, concentrisch gruppierten Nadeln, es schmilzt bei 167 — 168°, in Alkohol und Eisessig ist es ziemlich löslich, in Aether und Benzol weniger leicht, in Wasser und in Salzsäure so gut wie unlöslich. Natronlauge löst es in der Kälte ohne Zersetzung, beim Ansäuern scheidet es sich aber nicht ab, man muss mit Aether aussieben.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_3O_2NH_4$ .

Procente: C 49.15, H 1.84, Cl 49.15.

Gef.     »     » 48.73, » 2.00, » 48.73.

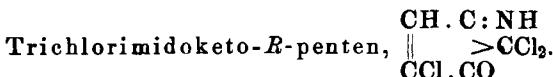
Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  geht das Amid in die entsprechende Säure über. Man verdünnt den Inhalt der Röhre mit Wasser, zieht mit Aether aus und lässt verduften. Der anfangs ölige Rückstand wird beim Anrühren mit Benzin fest und giebt aus Benzol-Benzin umkrystallisiert schöne, farblose, bei  $106-107^\circ$  schmelzende Tafeln, welche sich als identisch mit der aus dem Imidoketon,  $C_5Cl_3H_2NO$ , erhaltenen Säure:  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl \cdot CH \cdot COOH$  erwiesen (vergl. weiter unten).

*Ueberführung des Imidchlorids in das Amidin*,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl \cdot CH \cdot C(NH)NH_2$ . Man löst das Imidchlorid in alkoholischem Ammoniak, verdampft im Wasserbad zur Trockne, zieht den entstehenden Salmiak mit Wasser aus und krystallisiert das hinterbleibende Amidin aus Benzol-Benzin. Farblose, concentrisch gruppierte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $143-144^\circ$  liegt, in Aether und in Benzol ziemlich löslich, leichter in Alkohol und Eisessig, in Benzin fast unlöslich. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften, sie ist in Salzsäure leicht löslich, mit Platinchlorid entsteht in der Lösung keine Fällung. Kohlensaures Natron bewirkt beim Erhitzen unter Bräunung Abspaltung von Ammoniak. Die im luftverdünnten Raum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_3N_2H_5O$ .

Procente: C 27.85, H 2.32, Cl 49.38, N 13.04.

Gef.     »     » 27.88, » 2.43, » 49.05, » 12.84.



Aus der Säure  $CCl_2 \cdot CO \cdot CCl \cdot CH \cdot CCl_2 \cdot COOH$  durch directe Einwirkung von Ammoniak erhalten. Krystallisiert wie das chlorärmere Imidoketon aus heissem Alkohol in langen, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei  $207^\circ$  schmelzen. In der Hitze ist es in gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, ziemlich löslich, weit weniger in der Kälte. Mit Natron bildet es ein in langen, feinen Nadeln krystallisierendes, in Wasser leicht lösliches Salz.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_3H_2NO$ .

Procente: C 30.27, H 1.02, Cl 53.62.

Gef.     »     » 29.89, » 1.19, » 53.84.

Das Imidoketon wird weder von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid in eine Acetylverbindung übergeführt, auch Jodmethyl wirkt nicht ein. Beim Kochen mit Natronlauge tritt weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. In der Kälte mit

Natriumamalgam behandelt, wird ebenfalls Ammoniak frei, welches zum sicheren Nachweis durch Destillation abgeschieden und in Platin-salmiak übergeführt wurde.

Wird das Imidoketon mit Salzsäure erhitzt, so geht es in **Dichloracetyl- $\beta$ -chlorakrylsäure**,  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , über; Chlor verwandelt es leicht in das Imidochlorid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{Cl}$ , welches durch Natronlauge in das Amid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CONH}_2$ , übergeht, aus dem schliesslich die schon auf anderm Wege dargestellte Säure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  (**Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure**) erhalten werden kann.

*Ueberführung in das Imidchlorid:*  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{Cl}$ . Das Imidoketon,  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{NO}$ , wird in der zehnfachen Menge Eisessig vertheilt, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen; das Imidoketon geht bald in Lösung und beim Verdunsten hinterbleibt ein aus gut ausgebildeten Krystallen bestehender Rückstand; durch Auspressen von etwas anhaftendem Oel befreit, stellt er das Imidchlorid in nahezu reinem Zustande dar. Aus 5 g des Imidketons wurden auf diese Weise 6 g Imidchlorid gewonnen. Zur Reinigung krystallisiert man ans Benzol-Benzin.

Das Imidchlorid bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen oder Tafeln, vom Schmelzpunkt 141—142°, in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol ist es leicht, in Benzin schwerer löslich, Wasser und kohlensaures Natron lösen es nicht. Wird es mit Wasser erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Natronlauge verwandelt es in der Kälte in das entsprechende Amid.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{NO}$ .

Procente: C 22.30, H 0.79, Cl 65.82.

Gef.     »     » 22.58,     » 1.03,     » 65.41.

*Ueberführung in das Amid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CONH}_2$ . Das Imidchlorid,  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{NO}$ , wird in kalter Natronlauge gelöst und die Lösung sofort angesäuert, wobei sich das Amid als dicker krystallinischer Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure oder Benzol-Benzin wird es gereinigt.

Das Amid krystallisiert aus heißer verdünnter Essigsäure in breiten Spiessen, aus Benzol-Benzin in gut ausgebildeten, grossen, farblosen Prismen, es schmilzt bei 107—108° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht; auch von heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure wird es gelöst.

Im luftverdünnten Raum getrocknet ergab die Analyse:

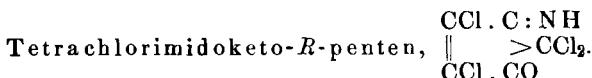
Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}_3\text{NO}$ .

Procente: C 23.94, H 1.20, Cl 56.53,                    N 5.60.

Gef.     »     » 24.05,     » 1.26,     » 56.17, 56.18,     » 6.20.

*Ueberführung in die Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure:*  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ . Das eben beschriebene Amid wird mit etwa der

zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten des Röhreninhalts scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen der Säure aus, denen meist noch etwas unzersetztes Amid beigemischt ist. Durch Ausziehen mit essigsaurem Natron und Ausfällen mit Salzsäure lässt sich die Säure leicht reinigen; man erhält sie dann in schönen, glänzenden, bei 126° schmelzenden Blättchen, übereinstimmend in Eigenschaften und Verhalten mit der früher von uns aus Pentachloresorcin erhaltenen Säure<sup>1)</sup>.



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt weniger gut wie die der beiden chlorärmeren Imidoketone, da sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Säure,  $\text{CCl}_3\text{. CO . CCl : CCl}_2\text{. COOH}$ , neben dem Imidoketon unter Abspaltung von Chloroform eine saure Substanz bildet, welche in Wasser löslich ist und der angesäuerten Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Imidoketons durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann<sup>2)</sup>.

Wie schon in der Einleitung angegeben worden ist, kann das Tetrachlorimidoketon noch auf einem anderen Wege erhalten werden, nämlich aus dem Amid,  $\text{CCl}_2\text{H . CO . CCl : CCl . CONH}_2$  durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Das Amid erhält man nach Zincke und Rabinowitsch aus dem leicht zugänglichen Tetrachlordiketo-*R*-penten,  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2\text{. CO} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2\text{. CO} \end{array} >\text{CCl}_2$  durch Einwirkung von Ammoniak.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 506.

<sup>2)</sup> Beim Verdunsten hinterlässt der Aether eine stickstoffhaltige, krystallinische Masse, welche in Wasser unlöslich ist; man reinigt sie nach dem Auspressen durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser; es scheiden sich ölige Tropfen aus, welche aber bald krystallinisch erstarren. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 80°. In Alkali ist die Verbindung löslich, Salzsäure bewirkt keine Fällung, Aether zieht aus der sauren Flüssigkeit die unveränderte Substanz aus. Die Analyse führt zu der Formel:  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2\text{NH}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 24.15, H 0.39, Cl 57.07.  
Gef. " " 24.46, " 0.09, " 57.03.

Danach dürfte die Verbindung das Imid der Perchlorglutaconsäure:  $\text{CCl}_2\text{. CO . NH}$  sein, entstanden aus der Perchlorglutaconaminsäure, welche  $\text{CCl}_2\text{. CCl}_2\text{. CO}$  aus der angewandten Säure nach folgender Gleichung entsteht:  

$$\text{CCl}_3\text{. CO . CCl : CCl . CCl . COOH} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{. CO . CCl : CCl . CCl}_2\text{. COOH} + \text{CCl}_3\text{H.}$$

Diese Aminosäure ist in Wasser löslich und bildet sich wahrscheinlich zurück beim Lösen des Imids in Natronlauge.

Zur Umwandlung in das Imidoketon wird das Amid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis es vollständig in Lösung gegangen ist, man lässt dann die bräunlich gewordene Lösung erkalten, giesst in kaltes Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Imidoketon aus heissem Alkohol um. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:  $C_5Cl_4H_3NO_2 = C_5Cl_4HNO + H_2O$ , sie ist bereits vorn besprochen worden.

Das Imidoketon,  $C_5Cl_4HNO$  krystallisiert in langen, farblosen filzigen Nadeln, welche bei  $203^{\circ}$  schmelzen. Alkohol und Eisessig lösen die Verbindung in der Hitze reichlich, weniger in der Kälte, verdünnte Salzsäure und Wasser wirken nicht lösend.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_4HNO$ .

Procente: C 25.76, H 0.43, Cl 60.90, N 6.00.

Gef.     »     » 25.54, » 0.76, » 60.52, » 6.18.

Mit verdünnter Natronlauge erwärmt, gibt das Imidoketon in Lösung, beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz in schönen stark irisirenden Blättchen aus, die an der Luft verwittern. Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zersetzt sich das Natriumsalz, es ist in Lösung nur bei Gegenwart von Alkali beständig.

Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Imidoketon in Dichlor-acetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure,  $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot COOH$ , über, welche weiter unten beschrieben werden soll, beim Behandeln mit Chlor entsteht das Imidchlorid,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot C(NH)Cl$ , aus welchem mit Leichtigkeit das zugehörige Amid,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CONH_2$ , sowie weiter die schon früher von uns<sup>1)</sup> dargestellte Säure,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot COOH$  (Perchloracetylacrylsäure) gewonnen werden kann.

Mit dem Tetrachlorimidoketon sind auch einige vorläufige Reductionsversuche unternommen worden; bei Anwendung von Jodwasserstoff und von Natriumamalgam wurde Ammoniak erhalten, während die Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung zu einer gut charakterisierten Base, wahrscheinlich zu Amidopentamethylen führte. (Vergl. hierüber die Einleitung).

*Ueberführung in das Imidchlorid*,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot C(NH)Cl$ . Man verteilt das Imidoketon in der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge Eisessig, sättigt mit Chlor und lässt bis zur vollständigen Auflösung, die nur langsam erfolgt, stehen. Beim Verdunsten des Eisessigs hinterbleibt dann eine Krystallmasse, welche nach dem Auspressen aus heissem Benzin umkrystallisiert wird.

Das Imidchlorid krystallisiert in concentrisch gruppierten Prismen oder in warzenförmigen, ans kleinen derben Nadeln bestehenden Aggregaten, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2230.

werden gut ausgebildete kleine Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei  $111^{\circ}$ , in Wasser ist es unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure geht es in das Amid über, ebenso beim Lösen in verdünnter Natronlauge.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_6HNO$ .

Procente: C 19.75, H 0.32, Cl 70.03.

Gef.      »      » 20.10, » 0.59, » 69.80.

*Ueberführung in das Amid:*  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CO \cdot NH_2$ . Dieses Amid, welches bereits von Zincke und von Lohr<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, entsteht beim Lösen des Imidchlorids in kalter verdünnter Natronlauge und scheidet sich beim Ansäuern ab; auch durch Erhitzen des Imids in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Wasser kann es erhalten werden.

Aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, wurden farblose Nadeln erhalten, welche rasch verwittern. Den Schmelzpunkt fanden wir bei  $145 - 146^{\circ}$ , während früher  $143^{\circ}$  gefunden worden war.

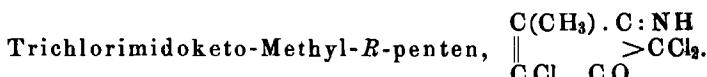
Zur Analyse wurde bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_5H_2NO$ .

Procente: C 21.27, H 0.70, Cl 62.13.

Gef.      »      » 21.58, » 0.83, » 62.07.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  kann das Amid in die zugehörige Säure übergeführt werden. Man zieht das Reactionsprodukt mit essigsaurem Natron aus und fällt mit Salzsäure. Die Säure scheidet sich in perlmuttenglänzenden weissen Blättchen aus, welche wasserhaltig sind und bei  $51 - 52^{\circ}$  schmelzen, während die getrocknete und aus Benzol-Benzin umkrystallisierte Säure bei 85 bis  $86^{\circ}$  schmilzt. Zincke und von Lohr, welche diese Säure zuerst untersuchten, fanden einen um ein Geringes niedrigeren Schmelzpunkt ( $50 - 51^{\circ}$  und  $83 - 84^{\circ}$ ).



Diese Verbindung ist bereits von Zincke und von der Linde<sup>2)</sup> beschrieben worden, welche sie aus der Säure  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CC_2 \cdot COOH$  durch Einwirkung von Ammoniak darstellten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $187.5^{\circ}$ . In Eigenschaften und Verhalten gleicht sie durchaus den oben beschriebenen Imidoverbindungen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie in die Dichloracetyl-chlormethacrylsäure  $CCl_2H \cdot CCl : C(CH_3) \cdot COOH$  übergeführt;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2230.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 323. Bei der Darstellung entstehen in bemerkbarer Menge Nebenprodukte.

durch Chlor geht sie in ein Imidchlorid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl:C(CH}_3\text{)} \cdot \text{C(NH)Cl}$ , über, aus welcher sowohl das zugehörige Amid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl:C(CH}_3\text{)} \cdot \text{CONH}_2$ , als auch die entsprechende Säure dargestellt worden ist.

*Ueberführung in das Imidchlorid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl:C(CH}_3\text{)} \cdot \text{C(NH)Cl}$ . Man suspendirt das Imidoketon in 10 Theilen Eisessig und leitet Chlor ein, wodurch rasch Lösung eintritt; lässt man jetzt verdunsten, so hinterbleibt eine farblose Krystallmasse, welche nach dem Auspressen aus Benzin umkristallisiert wird.

Das Imidchlorid krystallisiert in harten, aus schönen farblosen Krystallen bestehenden Krusten, beim langsamen Verdunsten scheiden sich grosse gut ausgebildete Prismen ab, der Schmelzpunkt liegt bei  $110^\circ$ . Im Wasser ist die Verbindung unlöslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit kohlensaurem Natron tritt Gelbfärbung ein, dann unter Entfärbung langsames Lösen; ähnlich ist es mit Natronlauge, doch findet hier schnell Lösung statt, es entsteht das entsprechende Amid.

Die im luftverdünnten Raum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_4\text{NO}$ .

Procente: C 25.41, H 1.41, Cl 62.57.

Gef. » » 25.75, » 1.68, » 62.80.

*Ueberführung in das Amid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl:C(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Das Imidchlorid wird mit Natronlauge übergossen, es färbt sich gelb und geht in Lösung, diese sofort angesäuert scheidet das Amid als dicken krystallinischen Niederschlag ab, welcher durch Umkristallisieren aus heißer verdünnter Essigsäure oder aus Benzol-Benzin gereinigt werden kann.

Weisse, concentrisch gruppierte Nadeln oder lange Blättchen, welche bei  $117-118^\circ$  schmelzen. Im Wasser und im Natriumacetat sind sie unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Procente: C 27.18, H 1.89, Cl 53.54.

Gef. » » 27.16, » 2.05, » 53.31.

Wird das Amid mit concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, so geht es in die zugehörige Säure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl:C(CH}_3\text{)} \cdot \text{COOH}$ , über; man reinigt dieselbe durch Lösen in Natriumacetat, Fällen mit Salzsäure und Umkristallisiren aus Benzin, man erhält kleine Nadelchen, welche sich identisch erwiesen mit der Säure, welche wir auch aus der Ketosäure des Pentachlororcins durch Oxydation mit gewonnen haben.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 151.

Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure,  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

Entsteht aus dem Imidoketon  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{NH}$  durch mehrstündigiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100°. Die dunkelbraun gefärbte saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunsten gelassen. Man erhält ein bräunliches Oel, welches beim Anrühren mit Benzin zu einer krystallinischen Masse erstarrt; nach dem Auspressen reinigt man durch Umkristallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Säure krystallisiert in concentrisch gruppierten Prismen oder Tafeln, welche bei 106—107° schmelzen, sie ist in Wasser, Eisessig, Aether, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 27.60, H 1.39, Cl 48.94.

Gef.      »      » 27.68,    » 1.71,    » 48.45.

Auch aus dem Imidoketon,  $\text{C}_5\text{Cl}_2\text{H}_3\text{NO}$ , lässt sich mit Hilfe des Imidchlorids resp. des Amids die obige Säure darstellen.

Durch Behandeln mit unterchloriger Säure kann die Dichloracetylchloracrylsäure leicht in die charakteristische Trichlorverbindung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  übergeführt werden; man löst in kohlensaurem Natron und sättigt mit Chlor, beim Stehen scheidet sich die Säure in perlmuttenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 126° ab.

Dichloracetyldichloracrylsäure,  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ .

Wir haben diese Säure zuerst aus dem Imidoketon,

$\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{C} : \text{NH}$ ,

durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° dargestellt. Die Einwirkung findet nur langsam statt, auch bei 8—10ständigem Erhitzen bleibt noch etwas Imidoketon unzersetzt, von welchem die Säure leicht durch Lösen in essigsarem Natron, worin das Imidoketon unlöslich ist, befreit werden kann. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterbleibt ein Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Dichloracetyldichloracrylsäure krystallisiert in schönen farblosen Prismen, welche bei 71° schmelzen; einmal geschmolzen, bleibt sie leicht ölig, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Benzin, ist sie leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

Zur Analyse wurde in luftverdünntem Raum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_4H_3O_3$ :

Procente: C 23.83, H 0.79, Cl 56.32.

Gef. » » 23.81, » 0.98, » 56.37.

Viel leichter gewinnt man die Dichloracetyl dichloracrylsäure aus dem Amid  $C_5Cl_4H_3NO_3$ , welches sich nach Zincke und Rabinowitsch aus dem Keton  $\overset{CCl \cdot CO}{\underset{CCl \cdot CO}{\cdots}} \overset{>CCl_2}{\text{C}}$  durch Einwirkung von Ammoniak darstellen lässt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure nimmt es Wasser auf, spaltet Ammoniak ab und geht in die Säure über<sup>1)</sup>, während es umgekehrt durch Erhitzen mit Schwefelsäure Wasser verliert und das oben formulirte Imidoketon liefert (vergl. dieses).

Durch unterchlorige Säure kann die Dichloracetylverbindung leicht in die Trichlorverbindung,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl$ .  $COOH$ , übergeführt werden; man löst in verdünnter Chlorkalklösung, lässt einige Zeit stehen und säuert dann an, die Säure scheidet sich ölig aus, erstarrt aber bald. Durch Umkristallisiren aus heissem Wasser wurden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $52 - 53^\circ$  gefunden wurde, während die getrocknete und aus Benzin umkristallisierte Säure bei  $85 - 86^\circ$  schmolz.

Dichloracetylchloromethacrylsäure,  
 $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl \cdot C(CH_3) \cdot COOH$ .

Dargestellt aus dem Imidoketon,  $CCl_2 \cdot CO \cdot CCl \cdot C(CH_3) \cdot C : NH$ ,

durch 8—10 stündiges Erhitzen mit 20 Theilen conc. Salzsäure auf  $100^\circ$ . Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Säure aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Zur Reinigung wird aus Benzol-Benzin umkristallisiert.

Die Säure bildet farblose, derbe, glänzende Nadeln und Prismen, sie schmilzt bei  $105 - 106^\circ$ . In heissem Wasser ziemlich löslich, weniger in kaltem und in wässriger Salzsäure; Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol lösen die Säure leicht.

Die Analyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Säure ergab:

Ber. für  $C_6Cl_3H_5O_3$ .

Procente: C 31.11, H 2.18, Cl 45.97.

Gef. » » 30.79, » 2.37, » 45.67.

Sehr leicht lässt sich die Säure in die chlorreichere Säure überführen, man löst in verdünnter Chlorkalklösung und säuert mit Salz-

<sup>1)</sup> Durch diesen Uebergang kennzeichnet es sich als das Amid obiger Säure, wofür es auch gleich auffangs gehalten wurde.

säure an. Es scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche bei 135° schmelzen, identisch mit der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , welche wir früher auf anderem Wege erhalten haben<sup>1)</sup>. Eine Chlorbestimmung ergab 53.43 pCt., während sich 53.54 pCt. berechnen.

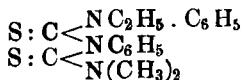
**316. O. Billeter: Ueber pentasubstituirte Dithiobiurete. I.**  
(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit A. Strohl eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche, entstanden durch Wechselwirkung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Thioharnstoffen, die Zusammensetzung von vollständig substituierten Dithiobiureten besassen<sup>2)</sup>. Je zwei der betreffenden Verbindungen, welche erhalten worden waren durch Vertauschen der an die Amidstickstoffatome gelagerten Alkyle, unterschieden sich durch eine Schmelzpunktsdifferenz von etwa 1°, woraus wir den Schluss ziehen zu müssen glaubten, dass den Verbindungen selbst asymmetrische Constitution zuzuschreiben sei, dass also die Thioharnstoffe auch hier wie gewöhnlich — wo nicht immer — in der Mercaptanform reagirt hätten.

Angesichts der Geringfügigkeit des constatirten Unterschiedes und da den Körpern durch Reagentien nicht leicht beizukommen war, schien es jedoch wünschenswerth, die Thatsache selbst in prägnanterer Weise zum Ausdruck zu bringen, d. h. womöglich durch andere Auswahl der Kohlenwasserstoffradicale den Unterschied zu vergrössern.

Hr. H. von Pury hat auf meine Veranlassung diese Aufgabe übernommen. Seine Untersuchung hat nun aber das unerwartete Resultat ergeben, dass, wenn in unseren früheren Verbindungen die Phenylgruppen theilweise durch Alkyle ersetzt werden, jener Unterschied verschwindet, indem nicht mehr Paare von isomeren, sondern identische Körper erhalten werden. So wurde aus Dimethylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid (a) einerseits und aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Dimethylphenylthioharnstoff (b) andererseits dieselbe Verbindung erhalten, Schmp. 98.8°.

Diese Verbindung ist demnach zweifellos symmetrisch constituit, ihre Zusammensetzung wird durch die folgende Formel wiedergegeben:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 512.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 102.