

dete sich dieser Phenylenharnstoff, doch sind meine Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen. Ich beabsichtige diese Untersuchungen weiter fortzuführen und sie auch auf die Para- und womöglich die Metaverbindung des Amidophenols auszudehnen. Binnen Kurzem, so hoffe ich, werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorlegen können.

596. M. Dennstedt: Ueber Orthothioameisensäurebenzyläther.  
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat CCCLXXXV.]

Analog der Darstellung des Orthoameisensäureäthyläthers von Kay und Williamson, welche Natriumalkoholat auf Chloroform einwirken liessen und im Anschluss an die Darstellung des Orthothioameisensäurephenyläthers von S. Gabriel<sup>1)</sup> wurde eine wässrige Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurden wohl ausgebildete, weisse Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 98° zeigten, und in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol leicht und in kaltem Alkohol schwerer löslich waren.

Die Analysen liessen den Körper als Orthothioameisensäurebenzyläther  $C_{22}H_{22}S_3 = CH(C_7H_7S)_3$  erkennen.

	Theorie		Versuch	
$C_{22}$	264	69.11	68.96	—
$H_{22}$	22	5.76	5.79	—
$S_3$	96	25.13	—	25.39.
	382	100.00.		

Der Aether wird durch rauchende Salzsäure erst beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt:



Versetzt man eine Lösung des Aethers in heissem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen rothen, pulvrigen Niederschlag, welcher vielleicht die Zusammensetzung  $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$  besitzt. Ein solches Doppelsalz würde 42.29 pCt. Platin enthalten; gefunden wurden 42.2 und 42.28 pCt. Indessen müssten noch Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie Schwefelbestimmungen ausgeführt werden, um diese Formel festzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 185.

Die heisse, alkoholische Lösung des Aethers mit ungefähr dem gleichen Gewicht Silbernitrat versetzt, liefert einen gelben, flockigen Niederschlag. Filtrirt man denselben ab und fügt zu dem Filtrat nach dem Erkalten einen Ueberschuss von Silbernitrat, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die Analysen ergaben, dass diese Niederschläge keine Doppelverbindungen des Aethers mit Silbernitrat waren; vielmehr erhielt man zunächst das Silbersalz des Benzylmercaptans und dann bei weiterem Zusatz von Silbernitrat Doppelsalze desselben mit Silbernitrat, deren Zusammensetzung je nach den Mengenverhältnissen der angewendeten Substanzen variierte.

Es ergaben sich nach den Analysen:

1)  $C_7H_7S Ag$ , nach der Theorie enthaltend 46.75 pCt. Ag, gefunden 46.71 pCt.

2)  $2C_7H_7S Ag + 3AgNO_3$  enthaltend nach der Theorie 55.55 pCt. Ag, gefunden 55.38 pCt.

3)  $4C_7H_7S Ag + 3AgNO_3$ .

	Theorie		Versuch				
			I	II	III	IV	V
$C_{28}$	336	23.43	23.45	23.65	—	—	—
$H_{28}$	28	1.95	2.30	2.13	—	—	—
$S_4$	128	8.92	—	—	8.71	9.12	—
$Ag_7$	756	52.73	—	—	—	—	52.84
$N_3$	42	2.92	—	—	—	—	—
$O_9$	144	10.03	—	—	—	—	—
	1434	99.98.					

In der That verhält sich auch die alkoholische Lösung des Benzylsulfhydrats ganz ähnlich wie die des Ameisensäureäthers. Es fällt zunächst das gelbe, einfache Silbersalz des Mercaptans; bei weiterem Zusatz erhält man die weissen, krystallinischen Doppelsalze.

Nach der Analyse eines auf diese Weise dargestellten Salzes ergab sich die unter 2) angeführte Zusammensetzung:

	Theorie	Gefunden
Ag	55.55 pCt.	55.16 pCt.
S	6.56	6.41

Alle diese Doppelsalze zersetzen sich schon durch Kochen mit Wasser in Silberbenzylmercaptid und Silbernitrat.