

Um erwähntes Salz zu bereiten, muss eine kalt gesättigte Kupfer-  
vitriollösung ungefähr 30 Minuten lang auf 240—250° erhitzt werden.  
Unter 200° fand kaum eine Abscheidung statt und erst gegen 220°  
entsteht sie in merklicher Menge. Die Lösung enthielt übrigens stets  
noch viel Kupfersalz.

Heiss gesättigte Kupfervitriollösungen geben keine grössere Aus-  
beute an der erwähnten grünen Verbindung.

Dieser Körper, offenbar ein basisches Sulfat, bildete in der Haupt-  
sache Krusten von lebhaft grüner Farbe, welche einen körnigen bis  
kleinwarzigen Habitus besaßen, übrigens ziemlich leicht zerfielen und,  
wie unter dem Vergrößerungsglas gut zu erkennen war, aus durch-  
sichtigen Krystallen bestanden.

In Wasser löste sich der Körper nicht auf, aber von warmen  
Säuren wurde er leicht aufgenommen.

Die Analyse zweier Präparate von verschiedener Darstellung  
führte in übereinstimmender Weise zur Formel:



|                           | Gefunden |      | Berechnet |
|---------------------------|----------|------|-----------|
| Kupferoxyd . . . . .      | 68.9     | 69.2 | 69.0      |
| Schwefeltrioxyd . . . . . | 23.1     | 23.1 | 23.2      |
| Wasser . . . . .          | 7.8      | 7.9  | 7.8       |

Die Zusammensetzungsverhältnisse der hier beschriebenen Ver-  
bindung erinnern noch an ehesten an diejenigen des basischen Sulfats:  
[3 Cu O + S O<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub> O] oder [6 Cu O + 2 S O<sub>3</sub> + 4 H<sub>2</sub> O], welches  
nach Roucher<sup>1)</sup> beim Eintragen von dunkelroth geglühtem Kupfer-  
vitriol in kochendes Wasser entsteht.

Zürich, Universitätslaboratorium des Prof. V. Merz.

## 285. Karl Mainzer: Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wie bekannt, zerfallen die aromatischen disubstituirten Schwefel-  
harnstoffe beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, mit Salzsäure  
sowie anderen Säuren, unter Bildung von Senfölen und aromatischen  
Aminen (resp. Salze der Amine).

Bis jetzt sind übrigens fast nur einfache disubstituirte Schwefel-  
harnstoffe (also Harnstoffe mit zwei gleichen Kohlenwasserstoffradikalen  
im Molekül) untersucht worden; über die Spaltungsverhältnisse der  
gemischten Schwefelharnstoffe scheinen nur wenige Angaben<sup>2)</sup> vorzu-  
liegen.

<sup>1)</sup> Jahresber. für Chem. 1860, 193.

<sup>2)</sup> Girard, Dissertation; ferner diese Berichte VI, 444.

Es hatte Interesse, genauer zu ermitteln, ob bei der Zersetzung gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Mineralsäuren nur ein Senföl und ein Amin auftritt, oder aber, ob zwei verschiedene Spaltungen neben einander stattfinden und so je zwei Senföle und je zwei Amine gebildet werden.

Hierauf bezügliche Versuche habe ich auf Veranlassung der Herren V. Merz und W. Weith unternommen. Ich hielt mich an die folgenden gemischten Schwefelharnstoffe:

Phenyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff,  
 $o$ -Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff,  
 $p$ -Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff,  
Phenyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff,  
 $o$ -Tolyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff,  
 $p$ -Tolyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff,  
Phenyl- $o$ -tolylschwefelharnstoff,  
Phenyl- $p$ -tolylschwefelharnstoff.

Zunächst einige Worte über die Senföle, deren ich bei der Darstellung dieser Schwefelharnstoffe bedurfte.

Das Phenylsenföl ist im Handel zu haben. Das Orthotolylsenföl habe ich durch Kochen des Diorthotolylschwefelharnstoffes durch Salzsäure <sup>1)</sup> am Rückflusskühler erhalten. Die isomere Paratolylverbindung wurde durch Erhitzen des Paraditolylschwefelharnstoffes zwar mit derselben Säure, aber unter Verschluss, also bei höherer Temperatur, dargestellt.

Die Ausbeute an Ortho- und ebenso an Paratolylsenföl betrug gegen 60 pCt. der theoretischen Menge.

Erstere Verbindung siedete bei 237<sup>o</sup>, während Girard <sup>2)</sup> 239<sup>o</sup>, Lachmann <sup>3)</sup> 236<sup>o</sup> angegeben hat, letztere schmolz bei 26<sup>o</sup> und ging bei 237—239<sup>o</sup> <sup>4)</sup> vollständig über.

Mein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylsenföl bereitete ich aus den entsprechenden Dinaphtylschwefelharnstoffen durch Salzsäure bei 150—160<sup>o</sup>.

Die Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtylsenföls entsprachen der Beschreibung durch Cosiner <sup>5)</sup> Schmelzpunkt gleichfalls bei 62<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> Die hier erwähnten Senfölarstellungen sind vor längerer Zeit ausgeführt worden, und war ich daher nicht im Falle, A. W. Hofmann's vortreffliches Verfahren (diese Berichte XV, 985), Senföle aus den Schwefelharnstoffen unter Anwendung von Phosphorsäure zu erlangen, benutzen zu können.

<sup>2)</sup> Girard, Diese Berichte VI, 445.

<sup>3)</sup> Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 15.

<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, Sdp. 237<sup>o</sup>. Diese Berichte I, 201. Lachmann, Sdp. 239<sup>o</sup>. Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 26.

<sup>5)</sup> Cosiner, diese Berichte XIV, 61.

Ueber die Eigenschaften der isomeren  $\alpha$ -Verbindung, welche zuerst von Hall <sup>1)</sup> durch Destillation des  $\alpha$ -Dinaphtylschwefelharnstoffes mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden ist, liegen nur wenige Angaben vor, daher folgende Mittheilung:

Das  $\alpha$ -Naphtylsenfö! krystallisirt besonders schön aus warmem Alkohol in langen, völlig weissen, glänzenden und central gestellten Nadeln. In Benzol und Aether ist es leicht, in Alkohol, namentlich in der Wärme, reichlich löslich, am wenigsten löslich in Petroleumäther. Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung schmolz constant bei 58<sup>o</sup>.

Auch bewies eine Analyse, dass reines Senfö! erhalten worden war:

|             | Gefunden |       | Berechnet  |
|-------------|----------|-------|------------|
|             | I.       | II.   |            |
| Kohlenstoff | 71.26    | —     | 71.35 pCt. |
| Wasserstoff | 3.93     | —     | 3.78 »     |
| Schwefel    | —        | 17.39 | 17.29 »    |

Die gemischten Schwefelharnstoffe wurden, nach üblichem Verfahren, durch Zusammenbringen der Senfö!e und Amine in alkoholischer Lösung, eventuell unter Erwärmen, dargestellt.

Ich benutzte zur Spaltung der Harnstoffe ziemlich concentrirte beziehungsweise 34procentige Salzsäure. Sie veränderten sich beim Kochen am Rückflusskühler mit dieser Säure, wenigstens in der Regel nur sehr langsam, weshalb im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt werden musste. Auf einen Gewichtstheil Schwefelharnstoff habe ich durchweg zwei Gewichtstheile der obigen Säure angewandt.

Ich wende mich zu den einzelnen gemischten Schwefelharnstoffen.

#### Phenyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff.

Diese Verbindung ist von A. W. Hofmann <sup>2)</sup> aus Phenylsenfö! und  $\alpha$ -Naphtylamin, von V. Hall <sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Naphtylsenfö! und Anilin dargestellt worden. Ich bereitete sie nach dem ersten Verfahren. Den Schmelzpunkt, welcher noch nicht mitgetheilt worden ist, fand ich bei 158—159<sup>o</sup>.

Durch verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure auf 2 Theile Wasser) wurde der Phenyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff bei 130<sup>o</sup> noch wenig angegriffen, aber wohl durch concentrirte Salzsäure bei 150—160<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> Hall, Phil. Magazine XVII, 304 und Jahresber. d. Chemie 1858, 350.

<sup>2)</sup> Jahresberichte der Chemie 1858, 350.

<sup>3)</sup> V. Hall, Phil. Magazine XVII, 304 und Jahresberichte der Chemie 1858, 350.

Der Röhreninhalt bestand, nach ungefähr dreistündigem Erhitzen auf erwähnte Temperatur aus einer blätterigen, andere Male mehr nadelig krystallinischen Masse, in welcher mitunter asbestartige Fasern eingestreut waren. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich mässiger Druck, und entwich eine Mischung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Die Reaktionsmasse habe ich mit überschüssigem Wasser destillirt. Zunächst gingen ölige Tropfen über, später gemengt mit krystallinischer Substanz und schliesslich nur letztere.

Das zuerst überdestillirte Oel versiedete bei 222° und konnte auch nach den anderen Eigenschaften nur Phenylsenföl sein.

Die krystallinische Substanz habe ich aus warmem Alkohol umkrystallisirt; sie schoss daraus in weissen, glänzenden Nadeln an; ihr Schmelzpunkt lag constant bei 58°, und somit war auch  $\alpha$ -Naphtylsenföl entstanden. Der aus diesem Senföl mit Anilin erlangte Schwefelharnstoff zeigte den erwarteten Schmelzpunkt bei 158°.

Die beim Abdestilliren der Senföle im Kolben gebliebene Flüssigkeit wurde von einer unlöslichen festen grauen Substanz abfiltrirt, dann mit überschüssiger Lauge destillirt.

Auch hier ging zunächst vorwiegend Oel, später mehr von einer krystallinischen Verbindung über. Das gesonderte, getrocknete, dann fraktionirt destillirte Oel siedete schliesslich bei 181—182° (uncorrigirt), lieferte auch alle Reaktionen des Anilins, so dass seine Identität mit diesem Körper sicher steht.

Oben erwähnte krystallinische Verbindung krystallisirt aus warmem Petroleumäther in langen, weissen Nadeln und war nach Schmelzpunkt (49—50°), Geruch u. s. w. zweifellos  $\alpha$ -Naphtylamin.

Der von Salzsäure nicht gelöste graue Rückstand (siehe oben) war schwefelhaltig. Beim erneuten Erhitzen mit dieser Säure (auf 150—160°) entstanden neue Mengen von Phenylsenföl,  $\alpha$ -Naphtylsenföl, Phenylamin und  $\alpha$ -Naphtylamin, so dass er im Wesentlichen noch unveränderter Schwefelharnstoff gewesen sein muss.

Hiernach erfährt der Phenyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff durch Salzsäure nicht nur eine, sondern gleichzeitig zwei Spaltungen und zwar so, dass gleichzeitig zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Auf den Nachweis der Senföle ist offenbar am meisten Gewicht zu legen, weil ja das eine von den zwei Aminen eventuell nur secundär, nämlich aus zuvor gebildetem Senföl, durch weitere Zersetzung entstanden sein kann.

Das hier Gesagte gilt natürlich ganz gleich bei Beurtheilung der Spaltungsverhältnisse aller anderen gemischten Schwefelharnstoffe.

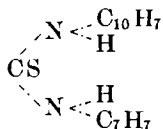
*o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff.

Dieser Harnstoff scheint noch nicht bekannt zu sein.

Wird eine Lösung von  $\alpha$ -Naphtylsenföl und *o*-Toluidin oder *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylverbindung bald als eine weisse, scheinbar körnig krystallinische Substanz zu Boden. Sie löste sich in vielem siedenden Alkohol und schoss daraus beim Erkalten in büschlig gestellten, kurzen, weissen Nadeln wieder an.

Der rohe beziehungsweise noch nicht umkrystallisirte Harnstoff schmolz bei 162°; sein Schmelzpunkt ging beim Umkrystallisiren langsam in die Höhe (Schmelzpunkt der ersten, zweiten und dritten Krystallisation ungefähr 165, 167 und 168°), aber das Schmelzen verzögerte sich mehr und mehr, und scheint daher beim Umkrystallisiren eine langsame Zersetzung stattzufinden.

Uebrigens ändert sich der Schmelzpunkt der *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylverbindung sicher um Vieles auffallender wie ihre Zusammensetzung. In der That lieferte die Analyse eines bei 167° schmelzenden Präparats noch so gut wie völlig die für den normalen Harnstoff



erforderten Werthe.

|             | I.    | Gefunden<br>II. | III.  | Berechnet  |
|-------------|-------|-----------------|-------|------------|
| Kohlenstoff | 73.93 | 73.67           | —     | 73.97 pCt. |
| Wasserstoff | 5.93  | 5.34            | —     | 5.47 »     |
| Schwefel    | —     | —               | 11.20 | 10.96 »    |

Der *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff wurde mit Salzsäure, behufs Spaltung, drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Im Versuchsrohr fanden sich ausser blos krystallinischer Substanz deutliche weisse Nadeln. Das Rohr öffnete sich unter geringem Druck; hierbei trat ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

Im Weiteren verfuhr ich wie bei der Verarbeitung des Spaltungsproduktes vom Phenyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff.

Wiederum fanden sich zwei Senföle und zwei Amine — nämlich *o*-Tolyl- und  $\alpha$ -Naphtylsenföl, dann *o*-Toluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin.

$\alpha$ -Naphtylsenföl (Schmp. 58°) habe ich in grosser, das Tolylsenföl nur in geringer Menge erhalten.

*p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoff.

Auch über diesen Harnstoff liegen noch keine Angaben vor.

Ich erhielt ihn beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von *p*-Tolylsenföl und  $\alpha$ -Naphtylamin. Der Harnstoff schied sich bald als

eine weisse, krystallinische Masse aus und wurde durch Umkrystallisiren aus vielem siedenden Weingeist in weissen, feinen Nadelchen völlig rein erhalten. Schmelzpunkt constant 168°.

Eine Analyse bestätigte, dass die Verbindung:  $C_{18}H_{16}N_2S$  entstanden war.

|             | Gefunden |       | Berechnet  |
|-------------|----------|-------|------------|
|             | I        | II    |            |
| Kohlenstoff | 73.51    | —     | 73.97 pCt. |
| Wasserstoff | 5.85     | —     | 5.47 »     |
| Schwefel    | —        | 11.03 | 10.96 »    |

Spaltung des *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoffs in der üblichen Weise ausgeführt.

Die Reaktionsmasse bildete theils weisse, theils hellgelbe Nadeln; sie roch nach Schwefelwasserstoff und zugleich sehr deutlich nach Anisöl.

Bei der Destillation dieser Masse mit Wasser ging vorerst ein nur langsam, später in grösserer Menge ein rascher erstarrendes Oel über. Erstere stark nach Anisöl duftende Substanz schmolz bei 26—27°, sie bildete mit *p*-Toluidin eine schwer lösliche Verbindung, welche erst bei 175° flüssig wurde. — Der Schmelzpunkt des *p*-Tolylsenföls liegt bei 26°, derjenige des Diparatolylschwefelharnstoffs<sup>1)</sup> bei 175° nach meinem Befund, so dass sicher *p*-Tolylsenföl entstanden war.

Die in grösserer Menge überdestillirte Verbindung liess sich aus Weingeist leicht krystallisiren und wurde am Schmelzpunkt sowie an den anderen Eigenschaften als das  $\alpha$ -Naphtylsenföl erkannt.

Weiter habe ich ermittelt (Verfahren aus Früherem ersichtlich), dass bei der Spaltung des *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylschwefelharnstoffs auch *p*-Toluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin entstehen.

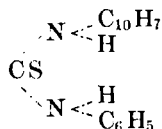
#### Phenyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff.

Darstellung nach üblichem Verfahren aus Phenylsenföl und  $\beta$ -Naphtylamin. Blättrig krystallinische Ausscheidung.

Der Harnstoff löste sich erst in vielem siedenden Alkohol und schoss daraus in weissen, silberglänzenden Blättchen an. — Schmelzpunkt a) der nicht umkrystallisirten, b) der einmal umkrystallisirten Verbindung 155—156° und 157°. Beim wiederholten Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzgrad, wurde aber weniger constant und findet wahrscheinlich eine langsame Zersetzung statt.

<sup>1)</sup> Weith und Landolt, diese Berichte VIII, 719; Schmp. 173°. Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 23; Schmp. 178°.

Die Analyse des bei 157° schmelzenden Präparats gab zur Formel



stimmende Werthe.

|             | Gefunden | Berechnet  |
|-------------|----------|------------|
| Kohlenstoff | 73.53    | 73.38 pCt. |
| Wasserstoff | 5.17     | 5.03 »     |

Während 1½ Stunden mit Salzsäure auf 130—150° erhitzter Harnstoff war zum Theil in schöne Krystallblätter übergegangen, zum Theil aber noch unverändert.

Die Destillation mit Wasserdämpfen lieferte ölige Theile, später weisse, krystallinische Substanz.

Das Oel siedete nach mehrfacher fraktionirter Destillation gegen 220°; mit *p*-Toluidin bildet es eine bei 137° schmelzende Verbindung, während Staats<sup>1)</sup> für den Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff 136—137° angiebt. Also war Phenylsenföf entstanden.

Zuvor erwähnte krystallinische Substanz schoss aus Alkohol in central gestellten, weissen Nadeln an, welche bei 63° schmolzen und auch sonst die Eigenschaften des von Cosiner beschriebenen (und gleichfalls von mir aus  $\beta$ -Dinaphtylschwefelharnstoff dargestellten)  $\beta$ -Naphtylsenföfs zeigten, so dass sicher dieser Körper vorlag.

Die saure Lösung, welche beim Abdestilliren der Senföle mit Wasserdampf zurückgeblieben war, lieferte, als sie mit überschüssiger Lauge destillirt wurde, Anilin (Sdp. 182°; Reaktion mit Chlorwasser) plus  $\beta$ -Naphtylamin (Schmp. der silberglänzenden Blättchen bei 112°).

Wie beiläufig erwähnt sei, können diese Basen sehr bequem durch überschüssige starke Salzsäure getrennt werden, weil ja das  $\beta$ -Naphtylamin (resp. seine Salzsäureverbindung) in solcher Säure nur wenig sich löst.

#### *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff.

Bereitet aus *o*-Tolylsenföf und  $\beta$ -Naphtylamin in alkoholischer Lösung. Weisse krystallinische Ausscheidung.

Der so erhaltene Harnstoff schmolz sehr unregelmässig bei 165 bis 174°. Wiederholt aus vielem siedenden Alkohol umkrystallisirt, nahm er einen höheren Schmelzpunkt an, schmolz jedoch zuletzt völlig constant bei 193—194°.

Die Analyse von derartiger Verbindung ergab zur Formel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S passende Werthe (siehe weiter unten).

<sup>1)</sup> Staats, diese Berichte XIII, 135.

Uebrigens hatten andere Präparate, obschon von viel niedrigerem Schmelzpunkt doch ungefähr die gleiche Zusammensetzung.

|             | Gefunden |       | Berechnet  |
|-------------|----------|-------|------------|
|             | I.       | II.   |            |
| Kohlenstoff | 73.84    | 73.58 | 73.97 pCt. |
| Wasserstoff | 5.77     | 5.76  | 5.47 »     |

Bei der Spaltung des Harnstoffs durch Salzsäure (zweistündiges Erhitzen auf 150°) entstand eine theils aus Blättern, theils aus Nadeln gebildete Masse. Sie wurde in der üblichen Weise verarbeitet. Dabei erhielt ich *o*-Tolylsenfö (Siedepunkt 235—237°, angegeben 237°),  $\beta$ -Naphtylsenfö (Schmelzpunkt 62—63°), andererseits *o*-Toluidin und  $\beta$ -Naphtylamin.

#### *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylschwefelharnstoff

schied sich aus einer alkoholischen Lösung von *p*-Tolylsenfö und  $\beta$ -Naphtylamin beim Erwärmen als weisse, blätterig krystallinische Masse ab. Sie schmolz bei 163—164°.

Eine Verbrennung bestätigte, dass der erwartete Schwefelharnstoff,  $C_{18}H_{16}N_2S$ , sich gebildet hatte.

|             | Gefunden | Berechnet  |
|-------------|----------|------------|
| Kohlenstoff | 73.62    | 73.97 pCt. |
| Wasserstoff | 5.71     | 5.47 »     |

Die Spaltung des Schwefelharnstoffs durch Salzsäure lieferte reichliche Mengen von *p*-Tolylsenfö (Anisgeruch, Schmelzpunkt 26°),  $\beta$ -Naphtylsenfö (Schmelzpunkt 62—63°), ferner *p*-Toluidin und  $\beta$ -Naphtylamin.

Wie alle bisher besprochenen gemischten Schwefelharnstoffe, wird also auch der *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylschwefelharstoff so zersetzt, dass je zwei Senföle und zwei Amine sich bilden.

Unter solchen Umständen musste es auffallen, dass bei der Spaltung von Phenyl-*o*-tolyl- und Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff durch Salzsäure am Rückflusskühler, nach Angabe von Girard, jeweilen nur ein Senfö, nämlich *o*-Tolylsenfö resp. Phenylsenfö, zu entstehen scheint.

Zunächst kann ich bestätigen, dass der

#### Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff

durch concentrirte Salzsäure schon beim Kochen unter Rückfluss leicht zersetzt wird. Der Siedepunkt des dabei erhaltenen Ocls war jedoch keineswegs constant, sondern verzog sich von 223 bis etwa 235°.

Eine genügende Trennung von Phenyl- und *o*-Tolylsenfö möchte manche Schwierigkeit haben. Wohl am sichersten musste der Nachweis von ersterem gelingen, wenn es zunächst in das so gut charak-



terisirte Anilin übergeführt wurde. Deshalb habe ich die zwischen 223—226° aufgefangene Oelfraktion durch Salzsäure bei hoher Temperatur (200—210°) zersetzt, dann mit überschüssiger Lauge destillirt, wobei basisches Oel übergang, das in der Hauptsache zwischen 186 bis 188° versiedete, auch sonst an Anilin erinnerte, so mit Chlorwasser die charakteristische Farbenreaktion lieferte. Durch Essigsäureanhydrid entstand eine Masse, welche aus warmem Wasser theils in feinen Nadeln (*o*-Acetoluid), theils in farblosen dünnen Tafeln anschoss. Letztere schmolzen genau so wie das Acetanilid bei 112 bis 113°, und ist derart einmal die Gegenwart dieses Körpers bewiesen, weiter aber, dass bei der Spaltung des Phenyl-*o*-tolylschwefelharbstoffs ausser *o*-Tolylsenföi auch Phenylsenföi entsteht.

Wie der oben genannte Harnstoff, wird durch siedende Salzsäure auch der

#### Phenyl-*p*-tolylschwefelharbstoff

leicht zersetzt.

Das bei der Reaktion erhaltene Oel ging von 223 bis etwa 240° über — also ungefähr vom Kochpunkte des Phenylsenföls bis zu demjenigen des *p*-Tolylsenföls. In der That roch die letzte Fraktion des Destillats nach Anisöl; auch erstarrte sie im Eisschrank zu einer krystallinischen Masse, welche im Eisschrank, auf Fliespapier gelegt, später abgepresst, umgeschmolzen, wieder abgepresst und so von allem anhängenden überflüssigem Senföle befreit wurde. Derart gereinigtes Präparat schmolz bei 26° und war auch sonst von anderem *p*-Tolylsenföi nicht zu unterscheiden.

Die bei der Zersetzung des Phenyl-*p*-tolylschwefelharbstoffes entstandene saure Lösung enthielt, wie unter Bereitung der Acetylverbindungen erkannt wurde, Anilin wie *p*-Toluidin.

Hiernach stimmen die Spaltungsverhältnisse des Phenyl-*o*-tolyl- und Phenyl-*p*-tolylschwefelharbstoffes durchaus überein mit denen der früher besprochenen Schwefelharbstoffe.

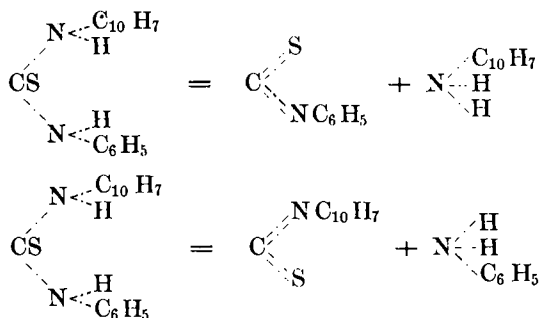
#### Zusammenfassung.

Aromatische gemischte Schwefelharbstoffe erfahren beim Erhitzen mit Säuren (Salzsäure), soweit bisherige Erfahrung zeigt, zwei neben einander verlaufende verschiedene Spaltungen, und zwar so, dass aus jedem Harnstoff je zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Derart verhalten sich wenigstens der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphenyl =  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-*o*-tolyl, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-*p*-tolylschwefelharbstoff, ferner der *o*- und *p*-Tolylphenylschwefelharbstoff.

Die bei der Spaltung der eben genannten Schwefelharbstoffe auftretenden Produkte sind ohne weiteres zu erschen — und ergeben

sich z. B. für den  $\alpha$ -Naphthylphenylschwefelharnstoff: Phenylsenföf,  $\alpha$ -Naphthylsenföf, Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin, nämlich im Sinne der Gleichungen:



Ob die an den hier erwähnten aromatischen, gemischten Schwefelharnstoffen beobachtete Art der Spaltung ganz allgemein für solche Harnstoffe gilt, kann natürlich nicht a priori, sondern nur durch ausgedehnte, weitere Versuche entschieden werden.

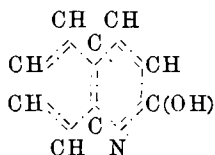
Universität Zürich, Laboratorium des Prof. v. Merz.

### 286. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Ueber das Carbostyryl. III.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das Carbostyryl die Atomgruppierung  $\text{C}(\text{OH}) = \text{N}$  enthalte, mithin als wahres Oxychinolin von der Formel



zu betrachten sei. Einen wesentlichen Grund zur Aenderung der bisherigen Formel bildete die bereits beschriebene Bildung von Aethylcarbostyryl aus Mono-chlorchinolin und Natriumäthylat einerseits, andererseits aus Carbostyrylnatrium und Jodäthyl. Während erstere Reaktion glatt und quantitativ bei niederer Temperatur verläuft, erhielten wir bei Einwirkung von Jodäthyl auf Carbostyryl stets eine gewisse Menge eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, dicken Oels