

14. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Jod auf Mono- und Dinitrodiphenylthiocarbamid (meta).

[Mitgetheilt in der Sitzung der serb. gelehrten Gesellschaft.]

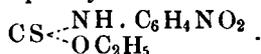
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. A. W. Hofmann zeigte die Zersetzung des Diphenylthiocarbamids unter Einwirkung des Jods in alkoholischer Lösung¹⁾. Ich habe Mono- und Dinitrodiphenylthiocarbamid nach dieser Richtung untersucht, jedoch verläuft hierbei die Reaktion in etwas anderer Weise, indem nicht Nitrophenylsenföl, sondern dessen Verbindung mit Alkohol, Nitrophenylmonothiourethan, entsteht.

Zur heissen, alkoholischen Lösung des *m*-Dinitrodiphenylthiocarbamids (Schmp. 160°) habe ich Jod im Ueberschuss zugegeben, aus dem Reaktionsgemisch den Alkohol im Wasserdampfstrom abdestillirt und als Rückstand eine gelbe, weiche Masse und eine gelbe, wässrige Lösung erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt nach dem Erkalten jodwasserstoffsäures Trinitrotriphenylguanidin in weissen Blättchen; aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge *m*-Nitrilanilin (Schmp. 112°) aus. Die gelbe Masse wurde mit verdünnter wässriger Kalilauge behandelt; diese löste Nitrophenylmonothiourethan, ungelöst blieb Dinitrodiphenylcarbamid.

In ähnlicher Weise liess ich Jod auf eine alkoholische Lösung von *m*-Nitrodiphenylthiocarbamid (schmilzt bei 155°) einwirken und aus dem Reaktionsgemisch habe ich folgende Verbindungen abgetrennt: Nitrilanilin, Phenylsenföl, *m*-Nitrophenylmonothiourethan, *m*-Nitrotriphenylguanidin.

m-Nitrophenylmonothiourethan,



Ausser der oben erwähnten Bildungsweise entsteht es auch [neben $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$] aus *m*-Nitrilanilin, wenn man dasselbe mit Schwefelkohlenstoff in schwach alkalisch alkoholischer Lösung längere Zeit kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Prismen; schmilzt bei 115° und ist in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich. Es löst sich auch in Kalilauge und wird daraus durch Säuren niedergeschlagen. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel.

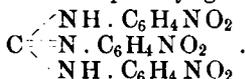
	Theorie	Versuch
C	47.79	47.55
H	4.42	4.90
N	12.39	12.77.

¹⁾ Diese Berichte II, 452.

m-Dinitrodiphenylcarbamid, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$.

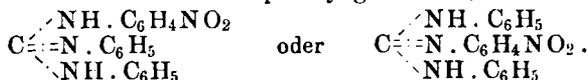
Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, schmilzt bei 233° und ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser unlöslich. Die Stickstoffbestimmung bestätigt die Formel:

	Theorie	Versuch
N	18.54	18.49.

m-Trinitrotriphenylguanidin,

Es krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 189° und löst sich in heissem Alkohol. Durch Kalilauge wird es unter Zersetzung mit rother Farbe aufgelöst. Die Analyse bestätigt die Formel.

	Theorie	Versuch
N	19.90	19.82.

m-Nitrotriphenylguanidin,

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 159° . Die Analyse bestätigt die Formel.

	Theorie	Versuch
N	16.87	16.90.

Durch Entschwefelung von *m*-CS $\begin{cases} \nearrow \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ in Gegenwart von Anilin bekam Brückner ¹⁾ eine Verbindung von der ersten Formel, hat jedoch nicht den Schmelzpunkt desselben angegeben, so dass es fraglich ist, ob seine Verbindung mit der meinigen identisch oder isomer ist.

Belgrad, Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1236.