

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass es vielleicht gelingen wird, die beiden isomeren Hydrazinverbindungen in Azo-oxyderivate überzuführen. Natriumamalgam verwandelt beide in alkalilösliche Verbindungen, welche also wohl die Hydroxylgruppe enthalten. Untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

645. Willibald Gebhardt: Zur Geschichte der secundären Amine. II.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. November vom Verfasser.)

Bei Fortsetzung der Untersuchungen über die Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern sowie der Rhodanwasserstoffsäure und der Cyansäure auf secundäre Amine bin ich zu analogen Resultaten gelangt, wie bisher¹⁾. Jedesmal bilden sich aus den secundären Aminen durch Einwirkung von Senfölen die bisher unbekanntem trisubstituirten Thioharnstoffe, die Weith und Schröder²⁾ darzustellen vergeblich sich bemüht hatten:



wie durch Isocyansäureester die entsprechenden trisubstituirten Harnstoffe:



während durch Einwirkung der Sulfoocyansäure und der Cyansäure die unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffe und Harnstoffe resultiren:
(statt R in Gleichung I und II Wasserstoff gesetzt:)



¹⁾ W. Gebhardt, diese Berichte XVII, 2088.

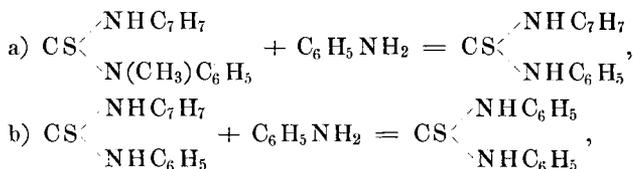
²⁾ Diese Berichte VIII, 298.

³⁾ Wo R, R_I, R_{II} Alkyle und Phenylreste bedeuten.

In der That war nicht nur Anilin nachweisbar, sondern als aus Phenylsenföl und *o*-Toluidin dargestellter Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff mit *o*-Toluidin nur kurze Zeit gekocht wurde, hatte sich glatt die Reaction nach Gleichung b) vollzogen.

Der Aethylldiphenylthioharnstoff wird analog der entsprechenden Methylverbindung beim Kochen mit Anilin in Aethylanilin und Thiocarbanilid gespalten.

Während ferner der neu dargestellte Phenylmethyl-*o*-tolylthioharnstoff — (den ich als eine, dem Thiocarbanilid ähnliche, in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 121⁰ krystallisirende Verbindung beim Zusammengiessen von Methylanilin und *o*-Tolylsenföl erhielt) — sich glatt in Diphenylthioharnstoff, *o*-Toluidin und Methylanilin spaltet, indem aus dem in erster Reaction entstandenen Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff sich durch Anilin Diphenylthioharnstoff und *o*-Toluidin bildet:



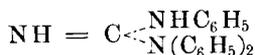
(in der That setzt sich Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff mit Anilin nach b) um) — wird der Phenylmethyl-*p*-Tolylthioharnstoff durch Aufkochen mit Anilin nur nach Gleichung a) in Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff und Methylanilin zersetzt. Erst bei längerem Erhitzen mit Anilin verläuft dann auch die analoge Zersetzung wie bei dem Orthokörper: Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, den Staats ¹⁾ aus *p*-Tolylsenföl und Anilin dargestellt und welchen ich aus Phenylsenföl und *p*-Toluidin mit grösster Leichtigkeit als einen bei 141⁰ schmelzenden Körper (Staats giebt als Schmelzpunkt 136⁰ an) erhielt, erleidet, mit Anilin nur kurze Zeit gekocht, keine Veränderung; erst bei längerem Kochen findet die erwähnte Zersetzung nach b) in Thiocarbanilid und *p*-Toluidin statt.

Was den Triphenylthioharnstoff anbetrifft, der von allen trisubstituirten Thioharnstoffen das meiste Interesse erweckt, so konnte trotz vieler neu angestellter Versuche eine bessere Ausbeute nicht erzielt werden. Auch als das Gemisch von Diphenylamin und Phenylsenföl bis über 400⁰ im Rohr erhitzt wurde, hatte die Ausbeute nicht zugenommen: 10 g des Gemisches gaben höchstens ca. 1/3 g Triphenylthioharnstoff neben unzersetztem Diphenylamin und einem braunen, nicht unangenehm riechenden, schmierigen Oel. Eine genauere Untersuchung dieses Thioharnstoffs musste demnach vorläufig noch unter-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 137.

bleiben und konnte ich nur sein Verhalten gegen kochendes Anilin feststellen: er zersetzt sich mit diesem in Diphenylamin und Thiocarb-anilid.

Die ungenügende Bildung von Triphenylthioharnstoff hatte mich veranlasst, eine andere event. Synthese dieses Körpers in's Auge zu fassen, indem ich in gleicher Weise, wie A. W. Hofmann ¹⁾ aus Diphenylguanidin durch Schwefelkohlenstoff den Diphenylthioharnstoff und A. Bernthsen und G. Friese ²⁾ aus Tetraphenylguanidin ebenso den Tetraphenylthioharnstoff erhalten haben, den gewünschten Thioharnstoff aus dem unsymmetrischen β -Triphenguanidin



durch Schwefelkohlenstoff zu bekommen hoffte. Bei Durchsicht der Arbeit von Weith und Schröder ³⁾ über das anzuwendende Guanidin ersah ich indessen, dass die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe schon von diesen Forschern versucht worden ist und dass dabei nicht der auch von ihnen gewünschte Thioharnstoff resultirt, sondern eine von der erwarteten vollkommen abweichende Zersetzung eingetreten war. Demgemäss und da für das Monophenylguanidin die Schwefelkohlenstoffreaction auch noch nicht bewiesen ist, wird auch der Rückschluss angreifbar, den Bernthsen und Friese ⁴⁾ aus dem Verhalten ihres Tetraphenylthioharnstoffs auf die Constitution der anderen substituirten Thioharnstoffe ziehen, ein Rückschluss, der eben darauf basirt, dass alle substituirten Thioharnstoffe aus den entsprechenden Guanidinen genau durch die Schwefelkohlenstoffreaction entstehen.

Was die trisubstituirten Harnstoffe anbetrifft, so verhalten sich der Methyl- und der Aethyldiphenylharnstoff genau so wie der Triphenylharnstoff. Im trockenen Reagensgläschen erhitzt, tritt sofort der intensive Carbanilgeruch auf, indem eine Spaltung in diesen Isocyansäureäther und Methyl- resp. Aethylanilin stattfindet. Mit Alkali zusammengeschmolzen, bildet sich Kohlensäure, Anilin und Methyl- resp. Aethylanilin.

Das Verhalten der unsymmetrisch disubstituirten Thioharnstoffe gegen Amine wurde durch Kochen des unsymmetrischen Methylphenylthioharnstoffs mit Anilin ermittelt. Statt des zu erwartenden Monophenylthioharnstoffs bildete sich der Diphenylthioharnstoff. Die Vermuthung lag demgemäss nahe, dass ebenfalls hier die Reaction in zwei Phasen verlaufen sei, dass sich in erster Linie Monophenyl-

¹⁾ Diese Berichte II, 460.

²⁾ Diese Berichte XV, 1531.

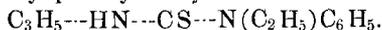
³⁾ Diese Berichte VIII, 294.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1534.

thioharnstoff neben Methylanilin und dann aus dem monophenylirten Thioharnstoff durch weitere Anilineinwirkung der diphenylirte gebildet habe. Zur Bestätigung dessen wurde Monophenylthioharnstoff mit Anilin nur wenige Sekunden gekocht und in der That entwickelte sich Ammoniak und die Umwandlung in Thiocarbanilid hatte sich glatt vollzogen. Der unsymmetrische Aethylphenylthioharnstoff verhält sich analog.

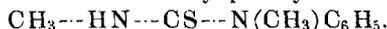
Von neu dargestellten Verbindungen mögen nun erwähnt sein:

Allylphenyläthylthioharnstoff,



Aus Methylanilin und Allylsenfö! konnte ich — wie schon berichtet — trotz der heftigen Reaction, die sich beim Zusammengiessen beider Flüssigkeiten bemerkbar macht, keinen krystallisirten Körper erhalten. Das entstandene dickflüssige Oel ist auch nach monatelangem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt. Dagegen hatte ich bei Anwendung von Aethylanilin ein etwas besseres Resultat: Beim Zusammengiessen molecularer Mengen dieses und des Allylsenfö!s entsteht ebenfalls Erhitzung und das Flüssigkeitsgemisch wird bald dickflüssig. Nach wenigen Tagen hat sich dann das Oel mit langen Krystallnadeln durchsetzt und bald ist der grösste Theil fest, besonders wenn man das Gefäss in eine Kältemischung stellt. Der vom Oel befreite Krystallkuchen ist indessen äusserst schwer zu reinigen, da der Körper sehr niedrig schmilzt (bei ca. 26°) und in fast allen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist; aus diesen scheidet er sich dann nicht im festen Aggregatzustand, sondern als Oel aus. Eine Schwefelbestimmung gab demnach (wegen des noch anhaftenden Allylsenfö!s) zu hohe Zahlen; dennoch ist kein Zweifel, dass in dem sonst gut krystallisirten Körper der Allylphenyläthylthioharnstoff vorliegt.

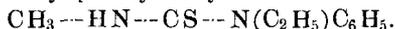
Symmetrischer Dimethylphenylthioharnstoff,



Aus Methylanilin und Methylsenfö! in glasglänzenden, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 114°, die in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S 17.77	17.89 pCt.

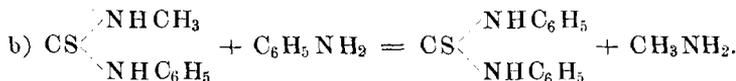
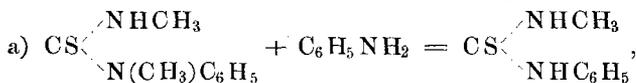
Methylphenyläthylthioharnstoff,



Aus Aethylanilin durch Methylsenfö! gut krystallisirt, in Alkohol noch leichter löslich, als der vorige.

Beide zerfallen, mit Anilin gekocht, in Diphenylthioharnstoff, Methylamin und Methylanilin resp. Aethylanilin.

Auch hierbei treten also zwei aufeinander folgende Reactionen ein.



Der Methylphenylthioharnstoff ist noch unbekannt.

Ich stellte ihn aus Methylsenföl und Anilin als einen in sechsseitigen Tafeln krystallisirten, bei 113^0 schmelzenden Körper dar, der in Alkohol leicht löslich ist. Derselbe wurde mit Anilin nur kurze Zeit erhitzt und unter Methylaminentwicklung ging der Uebergang in Thiocarbanilid wie vermuthet vor sich.

Diäthylallylthioharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_5\text{---HN---CS---N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Während Diäthylamin auf Methylsenföl allerdings reagirt, aber zu keinem festen Körper, sondern zu einem dickflüssigen Oele führt, erhält man durch Einwirkung des Allylsenföls — die Wärmeentwicklung bei dieser Reaction ist sehr gross — einen in Alkohol und Benzol leicht löslichen, in Ligroïn schwer und in Wasser unlöslichen Thioharnstoff, der bei 55^0 schmilzt und aus verdünntem Alkohol in zolllangen nadelförmigen Prismen, ebenso aus Benzol, das mit wenig Ligroïn versetzt wird, in concentrisch gruppirten, langen, zugespitzten Nadeln anschießt. Durch eine Schwefelbestimmung wurde die angenommene Zusammensetzung bestätigt:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S 18.60	18.07 pCt.

Diäthyl-*o*-tolylthioharnstoff, $\text{C}_7\text{H}_7\text{---HN---CS---N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Während das ölige Reaktionsprodukt von Diäthylamin und Phenylsenföl ebenfalls nicht zum Erstarren zu bringen ist, erhält man durch *o*-Tolylsenföl schöne, glasglänzende Nadeln und Prismen (aus warmem Alkohol), die den Schmelzpunkt 102^0 zeigen und durch die Analyse als oben genannte Verbindung gekennzeichnet wurden:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden		
		I.	II.	pCt.
C	64.86	—	—	
H	8.11	—	—	»
N	12.61	13.03	—	»
S	14.41	—	14.88	»

Wird dieser Thioharnstoff mit Anilin erhitzt, so bildet sich glatt der Diphenylthioharnstoff neben Diäthylamin und *o*-Toluidin, indem der zuerst entstandene Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch das über-

schüssige Anilin weiter zersetzt wird (siehe Methylphenyl-*o*-tolylthioharnstoff).

Diäthylphenylharnstoff, $C_6H_5 \text{---} HN \text{---} CO \text{---} N(C_2H_5)_2$.

Diäthylamin und Phenylisocyanat verbinden sich unter intensiver Reaktion zu einem in Alkohol leicht löslichen, aus Benzol durch Ligroin in schönen Nadeln vom Schmp. 85° krystallisirenden Körper. Eine Stickstoffbestimmung führte zu der erwarteten Zahl:

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 14.58	14.48 pCt.

Di- β -naphtylphenylharnstoff, $C_6H_5 \text{---} HN \text{---} CO \text{---} N(C_{10}H_7)_2$.

Aus Di- β -Naphtylamin, das nach der Vorschrift von Benz ¹⁾ aus β -Naphthol, β -Naphtylamin und wasserhaltigem Chlorcalcium in guter Ausbeute erhalten worden war, und Carbanil resultiren kleine, weisse und weiche Nadeln, die meist verfilzt zusammenliegen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind; aus warmem Alkohol, in welchem sie sich auch nicht sehr lösen, umkrystallisirt, zeigen sie den Schmp. 179° und gaben bei der Elementaranalyse die erwünschten Zahlen:

Ber. für $C_{27}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 83.50	83.34 pCt.
H 5.15	5.50 »

Es war von Interesse, auch die als secundäre Amine erkannten Alkaloide, das Piperidin und das Homologe desselben, das Coniin, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Auch bei ihnen, insbesondere bei dem ersteren, war die bei den secundären Aminen fast allgemein beobachtete grosse Heftigkeit der Reaktion auf Senföle, Carbanil und Rhodanwasserstoffsäure ersichtlich.

Piperidylphenylthioharnstoff, $C_6H_5 \text{---} HN \text{---} CS \text{---} N \text{---} C_5H_{10}$.

Piperidin und Phenylsenföl verbinden sich lebhaft mit einander unter Bildung eines in warmem Alkohol sehr leicht löslichen und aus demselben in centimeterlangen, dicken, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmp. 98° . Das analytische Ergebniss war:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2S$	Gefunden		
		I.	II.	
C	65.46	—	—	pCt.
H	7.27	—	—	»
N	12.72	13.06	—	»
S	14.54	—	14.42	»

¹⁾ Diese Berichte XVI, 17.

Derselbe wurde mit Anilin gekocht und sofort trat der heftige Piperidingeruch auf; die erwartete Spaltung in Thiocarbanilid und Piperidin hatte sich vollzogen.

Ebenso erhält man durch die Einwirkung der beiden Tolylsenföle auf dieses Alkaloid die beiden sich äusserlich etwas ähnelnden, schönen Thioharnstoffe, $C_7H_7---HN---CS---N::=C_5H_{10}$:

a) Piperidyl-*o*-tolylthioharnstoff

krystallisirt aus heissem Alkohol in zollangen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 98°.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$	Gefunden
S 13.67	13.73 pCt.

b) Piperidyl-*p*-tolylthioharnstoff.

In schön ausgebildeten, dicken Prismen oder langen Nadeln, die sich prismatisch zusammenlegen und in warmem Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist 132°.

Die analytischen Belege:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2S$	Gefunden		
		I.	II.	
C	66.66	66.44	—	pCt.
H	7.69	7.95	—	»
N	11.97	—	—	»
S	13.67	—	13.36	»

Piperidylmethylthioharnstoff, $CH_3---H---N---CS---N::=C_5H_{10}$.

Beim Zusammengiessen von Methylsenföle mit Piperidin findet eine ausserordentlich heftige Wärmeentwicklung statt, die sogar noch eintritt, wenn man das Senföle in das stark mit Benzol verdünnte Piperidin tropfen lässt. Der in Alkohol sehr leicht lösliche Thioharnstoff krystallisirt aus diesem in dicken, rhombischen, durchsichtigen Prismen und hat den Schmelzpunkt 125°.

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden
S 20.25	20.27 pCt.

Piperidilphenylharnstoff, $C_6H_5---HN---CO---N::=C_5H_{10}$.

Carbanil reagirt ebenfalls äusserst heftig mit Piperidin. Der entstehende Harnstoff ist in heissem Alkohol und in Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in Prismen und aus letzterem wird er durch Ligroin, in welchem er schwer löslich, in langen Nadeln abge-

schieden, die bei 168° schmelzen. Die obige Zusammensetzung wurde durch die Analysen bestätigt:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	I.	II.	
C	70.59	70.55	—	»
H	7.85	7.72	—	»
N	13.72	—	13.81	»
O	7.84	—	—	»

Piperidylthioharnstoff, H₂N---CS—N:::C₅H₁₀.

Rhodankaliumlösung wird mit einer Lösung von Piperidinsulfat zusammen zur Trockne verdampft, der gepulverte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat langsam verdunstet. Es scheidet sich dann bald der Thioharnstoff in grossen 4- und 6seitigen Tafeln aus, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind und sich ebenfalls in warmen Aceton und in Chloroform lösen. Aus heissem Benzol, in welchem der Piperidylthioharnstoff schwer löslich, scheidet er sich in langen, feinen Nadeln ab. Schmelzpunkt 92°.

Eine Schwefelbestimmung führte zu einer auf die obige berechneten Zahl:

	Ber. für C ₆ H ₁₂ N ₂ S	Gefunden
S	22.22	21.61 pCt.

Der entsprechende Piperidylharnstoff H₂N---CO---N:::C₅H₁₀ wurde von Cahours¹⁾ dargestellt.

Coniin giebt ebenso wie Piperidin mit Senfölen gut krystallisirte Körper; ich führe nur an:

Coniylphenylthioharnstoff, C₆H₅---HN---CS---N:::C₈H₁₆, aus Coniin und Phenylsenfö. Seidenglänzende Nadeln oder bei langsamer Verdunstung aus Alkohol kleine glasglänzende Prismen, die den Schmp. 88° zeigen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₅ H ₂₂ N ₂ S	Gefunden
S	12.22	12.19 pCt.

Mit Phenylisocyanat verbindet sich Coniin ebenfalls, doch ist das erhaltene Product ein wenig schöner Körper, der in allen Lösungsmitteln — Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff — leicht löslich und deshalb schwer zu reinigen ist, da er sich aus diesen immer harzartig abscheidet. Doch ist zweifellos der vorliegende Körper als

Coniylphenylharnstoff, C₆H₅---HN---CO---N:::C₈H₁₆ anzusprechen.

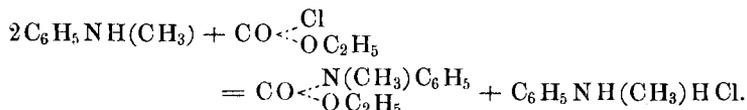
¹⁾ Ann. de chimie [3], 38, 84.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthern auf secundäre Amine zur Darstellung von Carbaminsäureestern ist schon von einigen Forschern untersucht worden. So stellte Schreiber¹⁾ aus Dimethylamin und Aethylchlorocarbonat das Dimethylurethan, ebenso Custer²⁾ aus Diisoamylamin das entsprechende Urethan und Weith³⁾ aus Diphenylamin und Chlorkohlensäureäthylester das Diphenylurethan dar. Schotten⁴⁾ erhielt das Piperidylurethan.

Versetzt man Methylanilin mit Chlorkohlensäureester ohne weiteres, so findet eine fast explosive Reaktion statt, und auch als mit Aether verdünnt wurde, war die Einwirkung immer noch so heftig, dass die Flüssigkeit theilweise aus dem Gefäss geschleudert wurde. Man muss zur Darstellung von



das Methylanilin demgemäss sehr stark mit Aether verdünnen und dann tropfenweise das Aethylchlorocarbonat hinzufügen. Das salzsaure Salz des Amins scheidet sich dabei sofort aus, indem eine Zersetzung stattfindet gemäss der Gleichung:



Die ätherische Lösung des methylcarbanilsauren Aethylesters wird abfiltrirt und dann der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel wird im Vacuum über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet und der Destillation unterworfen. Bei 243--244° geht dasselbe dann grösstentheils unzersetzt über und war nach nochmaliger Destillation zur Analyse geeignet. So gereinigt bildet es ein hellgelbes, ein wenig nach Anis riechendes Oel, das in Alkali unlöslich und in concentrirter Salzsäure nur wenig löslich ist.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	I.	II.
C	67.03	66.83	— pCt.
H	7.26	7.42	— »
N	7.82	—	8.24 »
O	17.88	—	— »

Während Urethane beim Erhitzen mit Aminen gewöhnlich unter Alkoholen austritt, zusammengesetzte Harnstoffe ergeben, verhält sich das vorliegende Urethan gegen Amine sehr wenig angriffsfähig.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 21 (12).

²⁾ Diese Berichte XII, 1354.

³⁾ Diese Berichte V, 284.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 425.

Auch beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf ca. 200° konnte ich nicht zu dem erwarteten Methyl-diphenylharnstoff gelangen. Weith constatirte eine ähnliche Unempfindlichkeit beim Diphenylurethan. — Bei Behandlung von tertiären Aminen sowie von Pyridin mit Senfölen konnte ich bisher auch bei Anwendung sehr hoher Temperaturen nicht zu festen Körpern gelangen; dagegen erhielt ich durch Carbanil leicht, gut krystallisirte, hochschmelzende, in Alkohol schwer lösliche Körper, über welche ich demnächst berichten werde. Ich vermute in den aus tertiären Aminen und Phenylisocyanat erhaltenen Reaktionsprodukten vierfach substituirt Harnstoffe und in den aus Pyridin und dessen Homologen durch Carbanil erlangten Körpern ringförmig constituirte Harnstoffe vor mir zu haben.

646. Willibald Gebhardt: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Thioharnstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVII.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die bei meinen Versuchen über die secundären Amine¹⁾ erhaltenen, oft überraschenden Resultate der Verdrängung von Aminresten in den zusammengesetzten Thioharnstoffen durch andere, veranlassten mich, die Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf Thioharnstoffe, über welche bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen, noch etwas auszudehnen.

Weith²⁾ bewies, dass beim Kochen von Aethylphenylthioharnstoff mit Anilin eine Umsetzung in Thiocarbanilid und Aethylamin stattfindet; und Clermont³⁾ liess Ammoniak auf Monophenylthioharnstoff — der ja auch umgekehrt aus Rhodanammonium und Anilin entsteht⁴⁾ — bei ca. 140° einwirken und constatirte eine Zersetzung in Rhodanammonium und Anilin.

Bei meinen erwähnten Untersuchungen hatte ich nun erstens gefunden, dass bei den trisubstituirt Thioharnstoffen durch Kochen

¹⁾ Siehe vorhergehende Mitth. und diese Berichte XVII, 2088.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1524.

³⁾ Diese Berichte IX, 446.

⁴⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338. Bei Anwendung eines Anilinüberschusses wäre Schiff auch zu dem Thiocarbanilid gelangt, wenn kein Alkoholzusatz stattgefunden hätte.