

### 340. F. Foerster: Beitrag zur Kenntniss der Tautomerie der Thioharnstoffe.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXV.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Gelegentlich einer Abhandlung über das Diisobutylen sagt Butlerow<sup>1)</sup>, er halte es für möglich, dass es Substanzen gäbe, welche zwar physikalisch einheitlich wären, deren Lösung sich aber in chemischer Beziehung verhielte, als ob sie in jedem Augenblicke verschiedene Isomere enthalte. Diese würden alsdann sich in fortdauernder Concurrenz befinden, so dass eine chemische Untersuchung über die Constitution der Substanz zu einem Resultat nie führen könne, da ja ihre Umsetzungen sich je nach Art des Reagenzes bald in dem Sinne der einen bald dem der anderen Atomgruppierung vollziehen würden. Butlerow betont es; dass seine Ansichten auf den mechanischen Anschauungsweisen basieren, wie sie Williamson, Clausius und Pfaunder in die Chemie eingeführt haben, und wie sie durch das Studium der chemischen Massenwirkung mehr und mehr zur Anerkennung gelangt sind. Butlerow's Voraussage ist eingetroffen. Hat doch v. Baeyer am Isatin, Indoxyl, Phloroglucin und Succinylbernsteinsäureester gezeigt, dass, wolle man allen Reactionen dieser Körper gerecht werden, man neben den normalen noch Pseudoformen annehmen müsse, welche sich zu einander wie zwei Isomere verhielten, obgleich man in festem Zustande von ihnen nur eine Form kenne. Sehr bald zeigte sich durch die Untersuchungen einer Reihe anderer Chemiker, dass ein Anfangs so frappirendes Verhalten durchaus nicht vereinzelt dastände, dass es nicht einmal neu sei, man bisher nur nicht verstanden hatte es richtig zu deuten. Schon sehr bald konnte C. Laar<sup>2)</sup> eine grosse Reihe solcher von ihm »tautomer« genannter Körper aufzählen und classificiren. Als Erklärung der Tautomerie giebt er die grosse Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms an, welches jede irgendwo unter den sich bewegenden Atomen entstehende Affinitätslücke sofort auszufüllen strebe.

Die Tautomerie ist auch gar nicht etwas so ganz Absonderliches, sondern ihr Vorhandensein müsste, wenn sie noch nicht beobachtet wäre, sicher gemuthmaasst werden, wie es ja von Butlerow geschehen ist. Erinnert man sich nur daran, dass, während eine Reihe isomerer Körper nicht direct in einander überführbar ist, andere, wie die Benzol- und Naphtalindisulfosäuren, die Cyanursäureäther, Ammoniumcyanat und -rhodanat, durch Steigerung der Temperatur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 76.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

in isomeren Formen übergeführt werden können und schliesslich relativ geringe physikalische oder chemische Aenderungen die Ueberführbarkeit mehrerer Isomerer, wie der Krotonsäuren, der Malein- und Fumarsäure, in einander herbeizuführen vermögen, so sieht man schon ein allmähliches Zusammenrücken der Grenzen der Existenzfähigkeit für den einen oder anderen Gleichgewichtszustand. Die Anzahl der Existenzbedingungen für den einen von zwei isomeren Gleichgewichtszuständen in fester Form wird ausserordentlich klein bei den von Hantzsch<sup>1)</sup> entdeckten verschiedenen isomeren Formen der Derivate des Succinylbernsteinsäureesters, von denen die eine im starren Zustande stets nur in labilem Gleichgewicht existiren kann. Dass hier nichts derartiges, was man physikalische Metamerie nennt, vorliegt, ergibt sich daraus, dass die beiden isomeren Formen wirklich einem verschiedenen chemischen Verhalten entsprechen, welches sie in Lösungen kund geben. Die Eigenschaft nun, dass beide Isomere nur in der Lösung vorkommen, für den festen Zustand aber nur eine Form gefunden ist, vielleicht auch nur gefunden werden kann, ist die Tautomerie. Hantzsch nennt jenes Verhalten »Desmetropie«, womit er bezeichnen will, dass der Bindungswechsel wirklich eingetreten ist. Letzterer tritt, glaube ich, auch bei den tautomeren Körpern wirklich ein, nur tritt er da nicht, wie bei den desmotropen Körpern in zwei festen Formen in Erscheinung. Man wird jedenfalls zugeben, dass Tautomerie eine besondere Art der Isomerie ist, sie unterscheidet sich von dem, was die Chemiker speciell Isomerie nennen, nur quantitativ in Bezug auf die Intensität der Kräfte, welche den einen oder anderen Gleichgewichtszustand stabil halten.

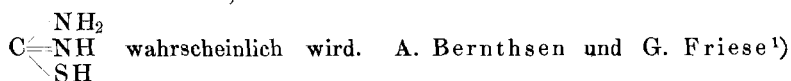
Ich bin auf diese längst bekannten Dinge hier zurückgekommen, da ich finde, dass die sich aus ihnen ergebenden Anschauungen noch nicht in der ganzen ihnen gebührenden Bedeutung anerkannt sind, und ich überzeugt bin, dass dieselben auch auf anderen Gebieten fruchtbar sein könnten. Denn bei näherer Betrachtung der als tautomer allgemein anerkannten Körper findet man auffallende Analogien mit Körpern, deren Constitution zu ermitteln, schon lange ein vergebliches Bemühen der Chemiker ist. Dies ist, um die wichtigsten solcher Körper herauszugreifen, bei den um die Cyansäure sich gruppierenden Substanzen der Fall, deren vollständige Analogie mit dem Isatin und Karbostyryl auf den ersten Blick auffällt. Erkennt man dieselben, so wird man mit Butlerow eingestehen müssen, dass, wenigstens auf rein chemischem Wege, die Constitution solcher Körper nicht zu ermitteln sein wird, und dass es wohl der Erforschung des Zusammenhanges der physikalischen Eigenschaften mit der chemischen Constitution vorbehalten bleiben wird, die Lösung solcher Fragen herbei-

---

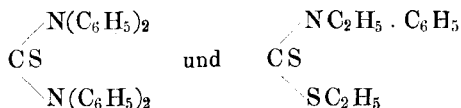
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

zuführen. Bis dahin wird man sich begnügen müssen, die Fälle aufzusuchen, in welchen der als tautomer erkannte Körper in dem einen, in welchem er in dem anderen Sinne reagirt. Thut man dies doch schon lange z. B. beim Isatin, warum nicht bei ganz analogen Körpern.

Das Gebiet, auf das ich die eben mitgetheilten Gedanken speciell in Anwendung gebracht habe, ist das der Thioharnstoffe und ihrer nahen Verwandten, der Thiamide und Thiurethane. Die Ansicht von der symmetrischen Constitution dieser Körper erlitt eine Erschütterung, als es sich zeigte, dass durch Addition von Alkylhaloïden zu diesen Körpern Producte entstehen, in denen die hinzutretenden Gruppen am Schwefel haften, wodurch für den Thioharnstoff etwa die Formel



glaubten die hierüber entstandene Streitfrage dadurch entscheiden zu können, dass sie vollkommen substituirte Thioharnstoffe und Dithiurethane darstellten und, wenn dies nach Methoden geschähe, welche denen zur Darstellung der nicht vollkommen substituirten entsprechenden Körper angewandten analog wären, auch jene mit diesen eine analoge Constitution besäßen. Sie glauben daher, aus der Bildungsweise des Tetraphenylthioharnstoffs und des Diäthylphenyldithiurethans, denen unzweifelhaft die Formeln:



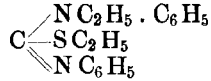
zukommen, schliessen zu dürfen, dass in allen Thioharnstoffen und Thiurethanen ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Schwefelatom vorhanden sei.

Dass dieser Schluss durchaus unzulässig ist, hat schon W. Will betont. Man kann doch, wenn man sieht, dass es nur ein freies Wasserstoffatom ist, welches ein Reagieren nach zwei verschiedenen Richtungen veranlasst, nicht gerade diesen Wasserstoff durch Einsetzung von Radikalen beseitigen. Dann hat man ja etwas ganz Anderes vor sich als das ist, von dem man etwas beweisen will.

Darum kann für mich das Vorhandensein jener vollkommen substituirten Harnstoffe und Urethane nur die Möglichkeit einer analogen Gleichgewichtslage auch in den Molekülen nicht vollkommen substi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 563.

tuirter Thioharnstoffe und Dithiurethane involviren. Aber hiermit gleichberechtigt scheint mir der Schluss, dass, wenn ein Körper



vorhanden ist, wie ihn Bernthsen in der That dargestellt hat, auch die Grundform  $\text{NH} : \text{C} \begin{cases} \text{N N}_2 \\ \text{S H} \end{cases}$  unter den Molekülen aller nicht vollkommen substituirten Thioharnstoffe möglich ist. Ich glaube daher, dass unter den Molekülen der Thioharnstoffe stets in irgend einem Verhältniss Moleküle der Grundform  $\text{S} : \text{C} \begin{cases} \text{N H}_2 \\ \text{N H}_2 \end{cases}$  neben solchen der  $\text{HN} : \text{C} \begin{cases} \text{N H}_2 \\ \text{S H} \end{cases}$  existiren. Die Thioharnstoffe werden dann je nach der

Art der auf sie einwirkenden Körper ausschliesslich in dem einen oder anderen Sinne reagieren, ganz gleichgültig, welcher Reaction sie ihre Entstehung verdanken. Denn sei selbst nach Art der Bildung, z. B. für den Diphenylthioharnstoff, nur die symmetrische Form denkbar, so wird man doch, angesichts des von W. Will<sup>1)</sup> beobachteten leichten Uebergangs eines doppelt gebundenen Schwefelatomes in ein einfach gebundenes unter dem Einfluss der Methylgruppe, die Möglichkeit zugeben, dass Aehnliches erst recht, sei es in demselben Molekül, sei es von einem Molekül zum andern, unter dem Einflusse des so beweglichen Wasserstoffes vorkommen kann. Alsdann wird man auch nicht anstehen, dieselbe Möglichkeit bei den Thiamiden und Thiurethanen zuzugeben, welche sich ja in allen Stücken den Thioharnstoffen analog verhalten.

Die Untersuchung, welche die eben mitgetheilten Gedanken bei mir wach rief, habe ich auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Will angestellt. Ich habe die Versuche, welche derselbe<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Alkyl- und Alkylhaloïden auf Diphenylthioharnstoff machte, und welche seitdem von verschiedenen Forschern<sup>3)</sup> auch in anderen Reihen angestellt wurden, in der Anisylreihe wiederholt und nach einigen Richtungen ausgedehnt und will im Folgenden darüber kurz berichten.

#### Einwirkung von Methyljodid auf Dianisylthioharnstoff.

Der Dianisylthioharnstoff wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Mühlhäuser<sup>4)</sup> dargestellt; es erschien zweckmässig, die bei der

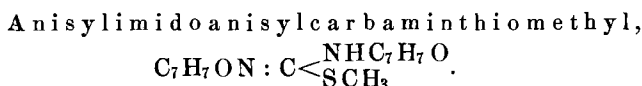
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 346.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

<sup>3)</sup> B. Bellschowsky, diese Berichte XV, 1309; C. Reimarus, diese Berichte XX, 1348; Ferd. Evers, diese Berichte XXI, 962.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 241.

Reaction angewandte Menge an Alkohol nicht geringer als 250 ccm auf 30 g Anisidin zu nehmen. Mit Jodmethyl reagirt der Harnstoff schon in der Kälte, leichter im Rohr bei 100°. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Soda gefällt und der entstandene Körper aus Alkohol krystallisirt. Der Körper ist:



Es ist eine in kleinen weissen Prismen krystallisirende Base, die bei 87° schmilzt, in heissem Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, weniger von kaltem Alkohol und fast gar nicht von Wasser aufgenommen wird und Lakmus nur schwach bläut.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
$\text{C}_{16}$	63.58	63.88 pCt.
$\text{H}_{18}$	5.97	6.36 »

In Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure ist der Körper leicht löslich, weniger leicht in Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure, noch schwerer in Jodwasserstoffsäure. Das Chlorhydrat stellt weisse Blättchen dar, deren Lösung beim Stehen oder Erwärmen mit Silbernitrat neben Chlorsilber auch Silbermerkaptid abscheidet.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
Cl	10.49	10.54 pCt.

Das Platinsalz  $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$  fällt als flockiger Niederschlag, der sich in der Lösung bald zu kleinen, kurzen Prismen prägt, und ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.16	19.26 pCt.

Das Goldsalz ist amorph und schmilzt beim Kochen unter Wasser.

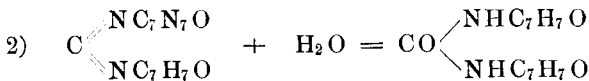
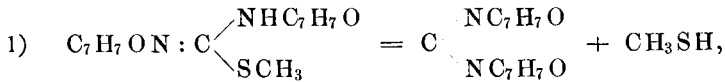
Dass in dem Körper die Methylgruppe am Schwefel haftet und eine Imidgruppe an den Kohlenstoff gebunden sei, konnte ich ebenso nachweisen, wie es Will und Rathke an dem analogen Körper der Phenylreihe gethan haben.

Verhalten der Base bei höherer Temperatur.

Bei der Destillation der Base entweicht zunächst Methylmerkaptan, das sich leicht erkennen lässt, und dann geht unter geringer Zersetzung ein dickes Oel über, in welchem sich dem Salmiak ähnliche Krystallaggregate bilden. Diese bestehen aus wohl ausgebildeten Prismen, die einen eigenthümlich basischen Geruch haben und bei 56° schmelzen. Zur Analyse war ihre Menge zu gering; ich kochte daher das rohe Destillationsproduct mit verdünnter Salzsäure und

erhielt Krystalle, die mit Ausnahme des Schmelzpunkts (184°), der 10 Grade zu hoch lag, die Eigenschaften des auch von Mühlhäuser dargestellten Dianisylharnstoffes zeigten; eine Analyse benahm den letzten Zweifel.

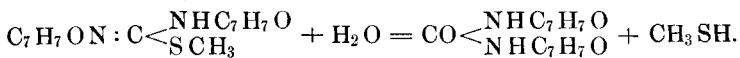
Es war also das hoch siedende Reactionsproduct Carbodianisylimid gewesen, die Reaction nach den Gleichungen:



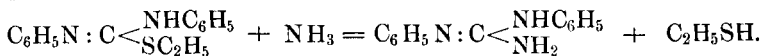
verlaufen.

Verhalten der Base gegen Kali, Ammoniak und Amine.

Alkali zersetzt die Base schon in der Kälte, schneller beim Kochen nach der Gleichung:

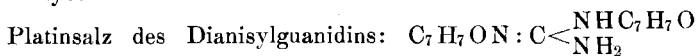


Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aethylbase der Phenylreihe erhielt Rathke<sup>1)</sup> unter Abspaltung von Mercaptan-Diphenylguanidin:

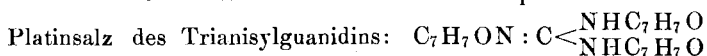


Ich möchte mich der Auffassung Rathke's anschliessen, dass die Guanidine Tautomerie zeigen, so dass man bei der obigen Reaction eine vollkommene Umlagerung nicht annehmen braucht, weil das resultirende Guanidin mit dem sonst für symmetrisch gehaltenen identisch ist.

Ich hoffte durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak resp. Anisidin auf meine Base zu dem noch nicht bekannten Di- resp. Trianisylguanidin zu gelangen. Ich erhielt auch auf der einen Seite Mercaptan, und auf der anderen Basen, die ich nicht krystallisiren konnte. Dass in ihnen aber die erwarteten Körper vorlagen, ergab die Analyse ihrer Platinsalze.



Ber. für $[C_{15}H_{17}N_3O_2, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 20.45	19.99 pCt.

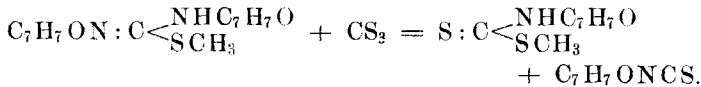


Ber. für $[C_{22}H_{23}N_3O_4, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 16.72	16.58 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1778.

## Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Base.

Bei 3—4stündiger Digestion bei 160° reagiert Schwefelkohlenstoff auf die Base nach der Gleichung:



Der entstandene Anisylthiocarbaminsäuremethyläther lässt sich vom Anisylsenföhl nur sehr schwer, durch Destillation des Reactionproductes mit Wasserdampf und Zusatz von etwas Alkohol zu dem Rückstande, trennen, da er sich dabei zum Theil zersetzt, zum Theil mit übergeht. Die Ausbeute ist daher minimal.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NOS}_2$	Gefunden
S 30.04	29.50 pCt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper in Methylmercaptan und Anisylsenföhl; in ganz verdünntem Alkali ist er löslich und wird von Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt; concentrirteres Alkali zersetzt den Körper.

Auch gegen verdünnte Salzsäure verhält sich die Methylbase bei höherer Temperatur wie die analoge Base in der Phenylreihe; doch gelang es mir nicht, den Anisylthiocarbaminsäureäther zu krystallisiren.

## Einwirkung von Aethyljodid auf Dianisylthioharnstoff.

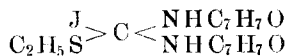
Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog. Der Anisylimidoanisylcarbaminthiosäureäthyläther schmilzt bei 82.5° und ist sonst dem Methyläther ganz ähnlich.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
N 88.6	8.89 pCt.

Das Jodhydrat krystallisirt in grossen glänzenden Rhomboëdern.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}, \text{HJ}$	Gefunden
J 28.60	28.77 pCt.

Ich beobachtete hier wie in der Methylreihe, dass das durch Addition von Jodäthyl zu Dianisylthioharnstoff entstandene Jodhydrat erheblich schwerer löslich sei als das durch Lösen der Base in Jodwasserstoffsäure erhaltene. Die Vermuthung, dass in den rohen Additionsproducten der von Will sowohl wie von Bernthsen angenommene Körper



vorliege, welcher erst durch Alkali in das Jodhydrat umgewandelt würde, erwies sich als irrig, als ich das in der Kälte erhaltene und aus kaltem Alkohol umkrystallisirte reine Additionsproduct mit dem

aus der Base erhaltenen Jodhydrat verglich. Beide sind identisch, in Aether gleich unlöslich und schmelzen bei 162—163° unter Zersetzung.

Auch das Platinsalz der Aethylbase gleicht dem der Methylbase.

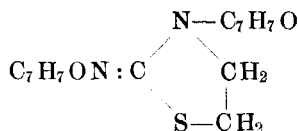
Ber. für $[C_{17}H_{20}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 18.68	18.66 pCt.

#### Anisylimidoanisylcarbaminthiosäurepropyläther.

Propylchlorid wirkt auf Dianisylthioharnstoff erheblich träger als Aethyl- oder Methyljodid. Das Reactionsprodukt ist in Wasser fast unlöslich; man versetzt daher zur Gewinnung der Base seine alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak und wäscht die ausgeschiedene Masse zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser. Die Base krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 58°. Sie sowohl wie ihr Platinsalz sind den betreffenden Methyl- und Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Ber. für $[C_{18}H_{22}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 18.19	18.40 pCt.

#### Anisylimidoanisylcarbaminthiosäureäthylenäther,



wird erhalten, wenn man Dianisylthioharnstoff mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Aethylenbromid 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. (Ausbeute 60 pCt. des angewandten Harnstoffes.) Der Körper bildet weisse Prismen vom Schmp. 128°, die in Benzol und heissem Alkohol sehr leicht, in Ligroin weniger und in Wasser gar nicht löslich sind.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2S$	Gefunden
$C_{17}$ 64.97	65.38 pCt.
$H_{18}$ 5.73	5.80 »
$N_2$ 8.92	8.94 »

Das Chlorid und Sulfat sind in Wasser leicht löslich, Bromid und Jodid sind schwerer löslich. Die Base giebt ein schwer lösliches Prikrat.

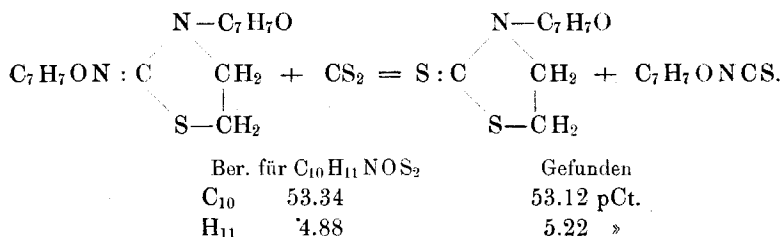
Das Platinsalz  $[C_{17}H_{18}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$  ist nur in trockenem Zustande bei 100° beständig. Ebenso verhalten sich die Platinsalze anderer Aethylenbasen.

Berechnet	Gefunden
Pt 18.76	18.74 pCt.



## Anisylthiocarbaminsäureäthylenäther.

Die Aethylenbase giebt, wenn man sie 5 Stunden mit der Hälfte ihres Gewichts Schwefelkohlenstoff bei 200° digerirt, ein schön krystallisirtes Product, das man nur vom beigemengten Senföl durch Waschen zu befreien und aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um es rein zu erhalten.



Der Körper reagiert neutral, er bildet harte Prismen, die bei 136° schmelzen; aus Benzol, worin er leicht löslich ist, erhält man ihn in grossen durchsichtigen Krystallen; in heissem Alkohol und in Aether ist der Körper ziemlich leicht löslich.

Herrn Dr. Fock bin ich für die Liebenswürdigkeit, die Messung der aus Benzol erhaltenen Krystalle übernommen zu haben, zu grossem Dank verpflichtet.

Die Messung ergab:

»rhombisch

$$a : b : c = 0.8441 : 1 : 0.3120.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P, r = \bar{P} \infty (101), o = \{121\} 2\bar{P}^2.$$

Kleine glänzende Krystalle von 1–2 mm Grösse und prismatischem Habitus. Die Domenflächen erscheinen stets geknickt und geben regelmässig 2 um etwa  $\frac{1}{2}$ –1° auseinander liegende Bilder, so dass die Annahme, die Krystalle seien Zwillinge, nahe liegt, doch giebt die optische Untersuchung hierfür keinen Anhalt.

Die Krystalle waren stets nur an einem Ende ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{110}$	$= 80^\circ 20'$	—
$r : r = 101 : \bar{101}$	$= 40^\circ 34'$	—
$m : r = 110 : 101$	$= 74^\circ 43'$	$74^\circ 38'$
$r : o = 101 : 121$	$= 30^\circ 27'$	$30^\circ 21'$
$o : o = 121 : \bar{121}$	$= 34^\circ 57'$	$34^\circ 49'$
$o : o = 121 : \bar{121}$	$= 72^\circ 6'$	$71^\circ 54'$
$o : m = 121 : 110$	$= 56^\circ 18'$	$56^\circ 19'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Feste Mittellinie = Axe b.

Durch die Prismenflächen gesehen tritt eine Axe aus und zwar scheinbar ca.  $20^{\circ}$  geneigt gegen die zugehörigen Normalen.«

Zum Vergleich wurde auch eine Messung an den ebenfalls aus Benzol erhaltenen Krystallen des Phenylthiocarbonaminsäureäthylensäthers vorgenommen:

»rhombisch, hemimorph

$$a : b : c = 0.8770 : 1 : 0.6517.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \bar{P} \infty \{100\}, b = \infty \check{P} \infty \{010\}, r = \bar{P} \infty (101), \\ q = 2 \check{P} \infty \{021\}, m = \infty P \{110\} \text{ und } n = \infty \check{P} 2 \{120\}.$$

Kleine glänzende Krystalle von 1—2 mm Grösse, anscheinend Tetraëder, gebildet von den zum oberen Pol gehörigen Flächen des Makrodomas r und den zum unteren Pol gehörigen Flächen des Brachydomas q. Die Pinakoïde sowie die Prismenflächen treten meist nur ganz untergeordnet auf. Die Domenflächen r und q sind häufig gekrümmt, so dass ihre Winkel bei der Messung recht verschiedene Werthe ergeben:

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 =$	$82^{\circ} 30'$	—
$r : r = 101 : \bar{1}01 =$	$73^{\circ} 14'$	—
$n : n = 120 : \bar{1}20 =$	$59^{\circ} 21'$	$59^{\circ} 22'$
$q : q = 02\bar{1} : 0\bar{2}\bar{1} =$	$104^{\circ} 15'$	$105^{\circ} —$
$m : r = 110 : 101 =$	$63^{\circ} 22'$	$63^{\circ} 2'$
$n : r = 120 : 101 =$	$72^{\circ} 40'$	$72^{\circ} 18'$
$r : q = 101 : 02\bar{1} =$	$119^{\circ} 17'$	$119^{\circ} 16'$
$m : q = 110 : 02\bar{1} =$	$58^{\circ} 26'$	$58^{\circ} 28'$
$u : q = 120 : 02\bar{1} =$	$46^{\circ} 30'$	$46^{\circ} 58'$

Spaltbar ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoïd b und dem Orthopinakoïd a.

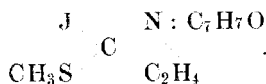
Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.«

Durch Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Silbernitrat lässt sich in dem Körper nur schwer ein S durch O ersetzen, indem der Monothiocarbonaminsäureäther entsteht. Dabei tritt aber Oxydation ein (es bildet sich Schwefelsäure); daher ist die Reaction glatter bei Anwendung von Chromsäuremischung.

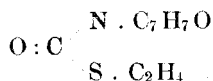
Der Dithiocarbaminsäureäthylenäther bildet mit Jodmethyl eine krystallinische Verbindung, die sich in Wasser, Alkohol und Benzol nicht aber in Aether löst. Bei 100° zersetzt sie sich in ihre Bestandtheile; schnell im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie bei etwa 141°.

Ber. für $C_{10}H_{11}NOS_2 \cdot CH_3J$	Gefunden
J 34.60	34.77 pCt.
S 17.44	18.08 »

Mit Silberoxyd giebt der Körper unter Mercaptanabspaltung den Monothiocarbaminsäureäther (s. u.); mit Anisidin digerirt, giebt er Mercaptan und das Jodhydrat der Aethylenbase (Schmp. 128°). Dies beweist wohl zur Genüge, dass der Körper nicht, wie es Rathke<sup>1)</sup> für den entsprechenden Phenylkörper annimmt, eine Sulfinverbindung ist, sondern ihm eine der jenem von Will gegebenen analoge Formel zukommt:



Anisylthiocarbaminsäureäthylenäther,



Derselbe entsteht aus dem vorhergehenden nach der von Evers<sup>2)</sup> aufgefundenen Reaction, wenn man den Dithiocarbaminsäureäther mit Alkohol und Monochloressigsäure 5 Stunden kocht. Beim Erkalten krystallisiren glänzende Blättchen des bei 116° schmelzenden Aethers.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2S$	Gefunden
$C_{10}$ 57.42	57.71 pCt.
$H_{11}$ 5.26	5.36 »
N 6.70	6.86 »

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht schon in der Kälte löslich, in Wasser aber unlöslich; man krystallisirt ihn daher am besten aus ganz verdünntem Alkohol um.

Den Körper aus der Aethylenbase durch Erhitzen derselben mit Salzsäure auf 200° zu erhalten, gelang nicht.

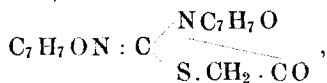
#### Dianisylsulphydantoin.

Dianisylthioharnstoff in schmelzende Monochloressigsäure eingetragen, verbindet sich mit ihr, indem Ströme von Salzsäure entweichen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 976.

Nach dem Umkrystallisiren der Schmelze aus Eisessig erhält man das Dianisylsulfhydantoin,



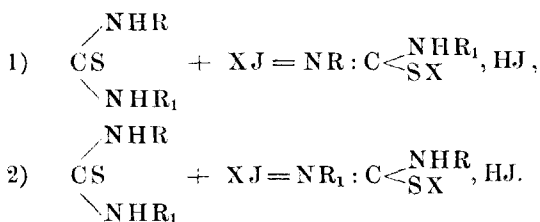
im Zustande der Reinheit.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	Gefunden
N 8.53	8.70 pCt.

Der Körper stellt hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  dar, die in Wasser und kaltem Alkohol gar nicht, in heissem Alkohol schwer, in Eisessig und Benzol leicht löslich sind.

#### Einwirkung von Alkyl- und Alkylenhaloïden auf gemischte Thioharnstoffe.

Dieselbe kann nach zwei Richtungen verlaufen:



Es war von Interesse, zu untersuchen, ob beide Isomeren zugleich oder eines, und dann welches von beiden entstände. Die Constitution der gebildeten Basen musste sich ergeben, wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff digerirte. Ich untersuchte in dieser Hinsicht zunächst den

#### Anisylphenylthioharnstoff,



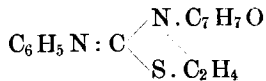
Derselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Anisidin. Er krystallisirt in weissen oft sternförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ , die auch aus Anisylsenföl und Anilin sich bilden.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$	Gefunden
C 65.11	64.80 pCt.
H 5.42	5.66 »

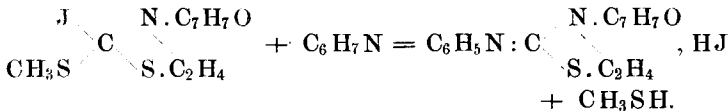
Durch Digestion mit Aethylenbromid erhält man aus diesem Harnstoff ein Harz, aus dem nur schwer Krystalle einer bei  $143^{\circ}$  schmelzenden Base zu gewinnen sind. Das Platinsalz der Base ergab:

Ber. für $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}, \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 19.90	19.80 pCt.

Durch Digestion mit dem halben Gewicht Schwefelkohlenstoff bei 200° entsteht Phenylsenföl und Anisyldithiocarbaminsäureäthylenäther. die Base hat also die Constitution:



Dies ergibt sich auch aus ihrer Synthese; denn das Jodhydrat dieses Körpers wird erhalten, wenn man Anilin auf das Additionsproduct von Jodmethyl und Anisyldithiocarbaminsäureäthylenäther einwirken lässt:



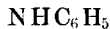
Neben jenen Krystallen vom Schmelzpunkt 143° erhielt ich noch solche, die von ihnen verschieden waren und bei circa 80° schmelzen, deren Menge aber zu einer Untersuchung zu gering war.

Besser krystallisirte Producte hoffte ich zu erhalten aus

$\alpha$ -Naphthylphenylthioharnstoff,



CS



Derselbe wurde zuerst von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> dargestellt aus Naphtylamin und Phenylsenföl, gleichzeitig erhielt ihn V. Hall<sup>2)</sup> aus Naphtylsenföl und Anilin. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 162—163°.

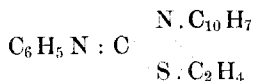
Aus dem Reactionsproduct mit Aethylenbromid lassen sich zwei Basen isoliren, von denen die eine in Alkohol schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirt und bei 184.5° schmilzt, die andere, leichter lösliche, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 129—130° vorstellt. Sie erwiesen sich als isomere Basen von der Zusammensetzung:  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
	für die bei 184.5° schmelzende Base
N 9.21	9.22 pCt.
Platinsalz der bei 184.5° schmelzenden Base:	
Ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 19.10	19.03 pCt.
Platinsalz der bei 129—130° schmelzenden Base:	
Berechnet	Gefunden
Pt 19.10	19.25 pCt.

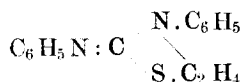
<sup>1)</sup> Jahresber. der Chemie 1858, 350.

<sup>2)</sup> Chem. Gazz. 1858, 477.

Die bei 184.5° schmelzende Base giebt mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und  $\alpha$ -Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenäther. Auch lässt sie sich aus dem Additionsproduct des letzteren mit Jodmethyl durch Einwirkung von Anilin erhalten; ihre Constitution entspricht also der Formel:



Die bei 129—130° schmelzenden Krystalle erwiesen sich als nicht rein, da sie mit Schwefelkohlenstoff die Umsetzungsproducte beider von der Theorie angezeigten Basen gaben. Durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf das Additionsproduct von Jodmethyl und Phenyl-dithiocarbaminsäureäthylenäther erhielt ich eine bei 131° schmelzende Base. Erst nach häufigem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt bei 134.5° constant. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass die Base



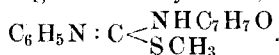
der integrirende Bestandtheil der niedriger schmelzenden Fraction war. Eine Umlagerung unter dem Einflusse des Schwefelkohlenstoffs ist nicht anzunehmen, da die synthetisch gewonnene Base glatt durch jenes Reagenz in Naphtylsenföl und Phenyl-dithiocarbaminsäure-äthylenäther zerfiel.

Durch die Einwirkung von Jodmethyl konnten aus beiden eben besprochenen Harnstoffen nur je eine Base erhalten werden.

Die aus Phenylanisylthioharnstoff entstehende Base schmilzt bei 80° und krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln.

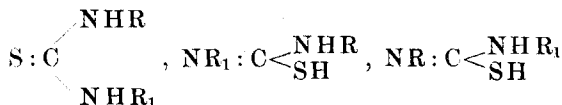
Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}\text{S}$	Gefunden
N 10.29	10.17 pCt.

Mit Schwefelkohlenstoff giebt sie Phenylsenföl, ihre Constitution also ist:



Die aus  $\alpha$ -Naphtylphenylthioharnstoff entstehende Base schmilzt bei 96° und krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Schwefelkohlenstoff spaltet hier im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Base die an Kohlenstoff reichere Gruppe, die Naphtylgruppe, ab, also kommt der Base die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$  zu.

Ich halte es nach diesen Erfahrungen für wahrscheinlich, dass unter den Molekülen ungleich substituierter Thioharnstoffe Gleichgewichtszustände der 3 Arten:



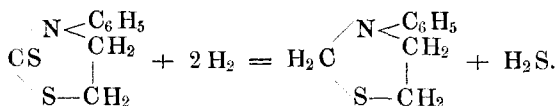
vorkommen.

*N*-Phenyltrihydrothiazol.

Ein Blick auf die Formeln der aus Aethylenbromid und Thioharnstoffen entstehenden Körper und ihrer Derivate zeigt, dass in ihnen ein Ring vorkomme, welcher kein anderer ist als der Thiazolring, von dem Hantzsch <sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter jüngst eine Reihe von Abkömmlingen erhalten haben. Schon ehe die diesbezüglichen Arbeiten erschienen, ging ich mit der Absicht um, aus den oben genannten Körpern solche darzustellen, in denen der Thiazolkern deutlicher hervortrete; doch konnte ich erst ganz am Schluss meiner Arbeit dieser Absicht nähertreten, so dass die in Hinsicht auf diese interessanten Beziehungen gemachten Erfahrungen aus Mangel an Zeit und Material sich nur in engen Grenzen halten.

Will giebt an, dass er durch Reduction von Phenylthiocarbaminsäureäthyläther mit Zinn und Salzsäure eine ölige Base erhalten habe, die er nicht weiter untersuchte. Ich habe diesen Versuch wiederholt. In Bezug auf jenen Aethylenäther kann ich noch angeben, dass man alsbald ein krystallisirtes Reactionsproduct erhält, wenn man den Phenylamidophenylthiocarbaminsäureäthyläther mit nicht mehr als der Hälfte seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff digerirt. Es ist bemerkenswerth, dass, während in der Anisidinreihe der analoge Process fast quantitativ verläuft, in der Phenylreihe stets ein gewisser Procentsatz der Aethylenbase unangegriffen bleibt, gleichgültig, ob man 3.5 oder 7 Stunden digerirt. Aehnliches hat Bernthsen <sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Tetraphenylguanidin beobachtet. Den Schmelzpunkt des Phenylthiocarbaminäthylens fand ich constant bei 128°.

Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so tritt eine regelmässige Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die erst nach Tagen ihr Ende erreicht. Nach dem Ausfällen des Zinns, Eindampfen der Lösung, Füllen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether erhielt ich ein Oel, dessen Geruch schwach an den des Coniins erinnert; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Dies Oel ist eine Base, die mir deshalb von Interesse schien, weil ich ihrer Entstehung nach in ihr das *N*-Phenyltrihydrothiazol vermuthete, welches zum *N*-Phenylpiperidin sich verhält, wie das Thiophen zum Benzol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3118; XXI, 938.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 368.

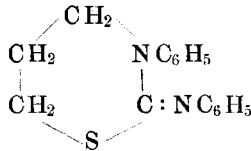
Dies scheint auch aus der Analyse des Platinsalzes hervorzugehen:

Ber. für $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
$\text{C}_{18}$ 29.20	28.54 pCt.
$\text{H}_{24}$ 3.25	3.63 »
Pt 26.22	26.47 »

Weiter vermochte ich die Base nicht zu untersuchen.

Schliesslich versuchte ich noch Ringe hervorzubringen, welche ein Kohlenstoffatom mehr resp. weniger hätten, als die Thiazole. Dies gelingt auch leicht durch Einwirkung von Trimethylenbromid resp. Methylenjodid auf die Thioharnstoffe. Die Reaction verläuft im Wesentlichen wie beim Aethylenbromid.

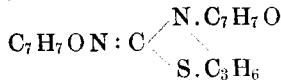
Phenylimidophenylthiocarbaminsäuretrimethylenäther,



Der Körper bildet weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $123^\circ$ , die sich in Allem der Aethylenbase analog verhalten.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
N 10.44	10.57 pCt.

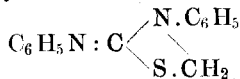
Anisylimidoanisylthiocarbaminsäuretrimethylenäther,



Der Körper ist schwer krystallisierbar; bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man ihn in kugeligen Aggregaten, die aus wohlausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt  $113 - 114^\circ$  bestehen.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
N 8.54	8.51 pCt.

Phenylimidophenylthiocarbaminsäuremethylenäther,



Diese Base ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich; man fällt sie am besten durch Wasser aus der alkoholischen Lösung. Es erscheinen dann lange dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $68^\circ$ .

Das Platinsalz  $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$  fällt als krystallinischer Niederschlag aus.

Berechnet	Gefunden
Pt 21.87	21.91 pCt.



Auf diese Körper hoffe ich bei Gelegenheit zurückzukommen. Zum Schluss möchte ich noch eine Bemerkung in Betreff der Nomenclatur machen. Beilstein nennt die Derivate des *o*-Anisidins Anisylverbindungen und die des *p*-Anisidins Anisidinverbindungen. Jüngst haben H. Goldschmidt und N. Polonowska <sup>1)</sup> über das Anisamin, das nächste höhere Homologe des *p*-Anisidins gearbeitet. Sie geben der Gruppe:



ebenfalls den Namen Anisylgruppe; es wäre vielleicht angebracht, um Verwechslungen vorzubeugen, dieser Gruppe einen anderen Namen, etwa »Anisidylgruppe«, zu geben.

Berlin, den 8. Mai 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2407.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juni 1888, Abends 7 1/2 Uhr,  
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.