

449. Martin Freund und Byron B. Goldsmith:
Ueber Derivate des Carbizins und Sulfocarbizins.

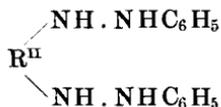
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juni von Hrn. Freund.)

(Eingegangen am 13. Juli.)

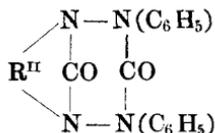
Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide.

Vor einiger Zeit haben wir eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche durch Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide erhalten worden waren¹⁾. Wir hatten damals hauptsächlich solche Körper betrachtet, die sich von Hydraziden zweibasischer Säuren von der allgemeinen Formel



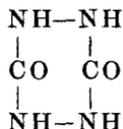
ableiten, und es hatte sich dabei gezeigt, dass, wenn man diese letzteren eine Zeit lang mit einer Benzollösung von Phosgen digerirt, die vier Imidwasserstoffatome durch zwei Carbonylgruppen ersetzt werden.

Es war damals schon die Frage aufgeworfen worden, in welcher Weise der Eintritt der Carbonylgruppen erfolgt sei; waren je zwei Wasserstoffatome verschiedener Hydrazinreste durch je ein Carbonyl substituirt, so musste den neu entstandenen Verbindungen die Formel



zukommen.

Sie wären demnach als Derivate des bisher noch nicht aufgefundenen Körpers

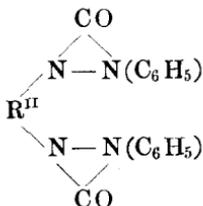


zu betrachten gewesen.

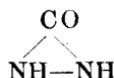
Hatte hingegen die Substitution in der Weise stattgefunden, dass immer die beiden Wasserstoffatome ein- und desselben Hydrazinrestes

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1240.

durch eine Kohlenoxydgruppe vertreten waren, so mussten die neuen Verbindungen die Constitution



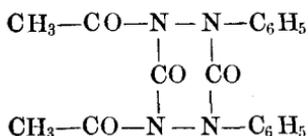
besitzen, sich also von dem ebenfalls noch unbekanntem Körper



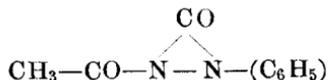
herleiten, den man passend mit dem Namen Carbizin belegen könnte.

Wir hatten schon in unserer vorläufigen Mittheilung darauf hingedeutet, dass man durch Untersuchung der Körper, welche durch Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide einbasischer Säuren entstehen, die vorliegende Frage in einfacher Weise beantworten können müsste.

Verlief die Reaction in der ersten Weise, so musste z. B. der aus Acetylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, gewonnene Körper die Formel



besitzen und ein Volumgewicht von 176, bezogen auf Wasserstoff, haben. Im anderen Falle hingegen, wenn also die neue Verbindung ein Derivat des Carbizins war, musste die Bestimmung der Dampfdichte die Zahl $\frac{176}{2}$ ergeben, da ja dem Körper alsdann die Formel



zukum.

Der Versuch hat in letzterem Sinne entschieden und es ist somit der Beweis erbracht, dass die hier beschriebenen Verbindungen sich von dem Carbizin herleiten.

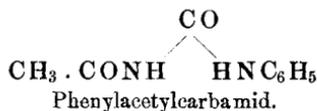
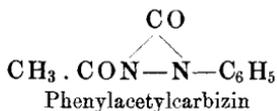
Wie bereits erwähnt, ist dies letztere bis jetzt noch nicht aufgefunden worden; ebenso wenig konnte man bisher irgend welche seiner Abkömmlinge.

Es erschien daher von Interesse, die Eigenschaften dieser neuen Klasse von Verbindungen etwas eingehender zu studiren.

Fast alle sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und unzersetzt destillirbar. Gegen Säuren sind sie ziemlich beständig, sie können z. B. längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt werden, ohne dass sich eine Veränderung bemerkbar macht. Sehr unbeständig sind sie aber gegen Alkalien und kohlen-saures Natron. Kocht man dieselben mit Sodalösung, so wird ein Molekül Wasser aufgenommen und unter Entwicklung von Kohlensäure das Hydrazid, von welchem man ausgegangen war, zurückgebildet.

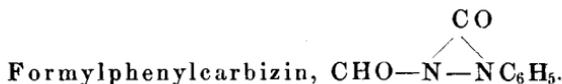
Beim Erhitzen mit Alkalien geht die Spaltung noch weiter, und man gewinnt ausser Kohlensäure und Phenylhydrazin noch diejenige Säure, deren Radical in die Base eingetreten war.

Die hier beschriebene Körperklasse unterscheidet sich von den gemischten Harnstoffen nur durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff, z. B.:



Leider ist es uns nicht gelungen, das Phenylacetylcarbizin durch Reductionsmittel in den entsprechenden Harnstoff zu verwandeln. Reducirt man in saurer Lösung, so gewinnt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück; alkalische Reductionsmittel zerlegen den Körper in der eben angedeuteten Weise. Versuche, die analogen Harnstoff-abkömmlinge durch Oxydation um zwei Atome Wasserstoff zu berauben und so in die Carbizine überzuführen, liegen noch nicht vor.

Bisher sind folgende Verbindungen dargestellt und untersucht worden:



10 g Formylhydrazid, welches aus Phenylhydrazin und Formamid nach den Angaben von F. Just ¹⁾ hergestellt worden war, wurden mit etwa 50 ccm einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Benzol 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verjagen des Benzols hinterblieb ein Oel, welches bald erstarrte. Die feste Masse wurde in Alkohol gelöst und letzterer mit Wasser bis zur Trübung versetzt; es schieden sich dabei erst einige dunkle Oeltropfen, später schöne Nadeln ab, die durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten wurden. Die Substanz schmilzt bei 73° und siedet bei 255—256° (uncorr.); in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist sie leicht, etwas schwerer in Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1201.

kohlenstoff löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie unter demselben; ein kleiner Theil geht dabei in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Die Analysen führen zur Formel $C_8H_6N_2O_2$.

0.1994 Substanz lieferten 0.0762 Wasser und 0.4354 Kohlensäure.

0.2098 Substanz lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 19^0 und 759 mm Barometerstand.

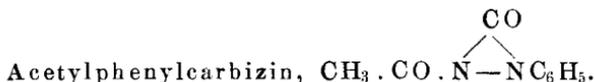
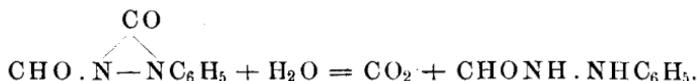
	Berechnet	Gefunden	
	für $C_8H_6N_2O_2$	I.	II.
C	59.25	59.55	— pCt.
H	3.7	4.2	— »
N	17.27	—	17.4 »

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Meyer'schen Methode im Anthracendampf ausgeführt:

0.057 g Substanz gaben 9 ccm bei 15^0 und 764 mm Barometerstand.

Ber. für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
5.6	5.2 pCt.

Beim Kochen des Formylphenylhydrazins mit Sodalösung wird ein Mol. Wasser aufgenommen und Formylhydrazid vom Schmelzpunkt 145^0 gebildet.



Die Darstellungsweise sowie die wichtigsten Eigenschaften dieses Körpers sind bereits früher von uns beschrieben worden. Bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewinnt man glänzende Krystalle von prismatischem Habitus und 2—3 mm Grösse. Hr. stud. Meyer, welcher die Güte hatte, dieselben zu messen, theilt uns darüber Folgendes mit:

Die Krystalle sind monoklin;

$$a : b : c = 1.2095 : 1 : 1.5566; \beta = 73^0 23'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P, c = 0P \{001\}, r = (\bar{1}01) + P \infty.$$

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$= 81^0 36'$	—
$m : c = 110 : 001$	$= 79^0 14'$	—
$c : r = 001 : \bar{1}01$	$= 62^0 52'$	—
$r : m = \bar{1}01 : \bar{1}10$	$= 61^0 38'$	$61^0 50'$

Propionylphenylhydrazid, $C_6H_5NH.NHCO C_2H_5$.

Molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Propionamid wurden im Oelbade bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct zu einer festen Masse, die aus wenig heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle krystallisirt wurde; durch nochmaliges Lösen in Chloroform, aus welchem sich der Körper in schönen Blättern ausscheidet, wurde derselbe rein erhalten; er schmilzt bei 157—158°.

0.266 g Substanz gaben 40 ccm Stickstoff bei 24° und 759 mm Barometerstand.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
N 17.07	16.84 pCt.

CO
/ \

 Propionylphenylcarbizin, $C_2H_5.CO.N-N.C_6H_5$.

Erhitzt man das Hydrazid mit einem Ueberschuss von Phosgen etwa 1 Stunde auf 100°, so bleibt beim Verdunsten ein Rückstand, welcher aus Alkohol in weissen, breiten, sich fettig anfühlenden Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 62—63°.

0.2020 g Substanz gaben 0.0998 g Wasser und 0.4680 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 63.16	63.17 pCt.
H 5.26	5.4 »

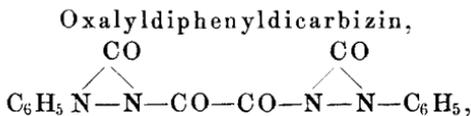
CO
/ \

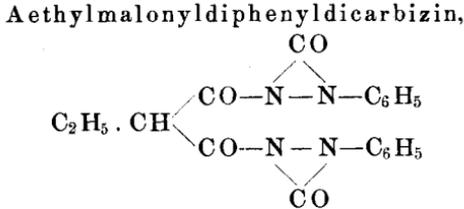
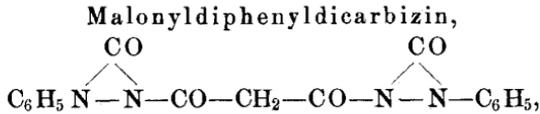
 Benzoylphenylcarbizin, $C_6H_5CO.N-N.C_6H_5$.

Benzoylphenylhydrazid vom Schmelzpunkt 168° löst sich, wenn man es mit einer Benzollösung von Phosgen bei 100° digerirt, klar auf. Der Verdunstungsrückstand ist in Alkohol ziemlich schwer löslich; beim Erkalten scheidet sich die Substanz in seidenweichen, weissen Nadeln ab, welche bei 113—114° schmelzen und bei über 300° unzersetzt sieden. Aus Eisessig krystallisirt die Substanz in Tafeln von rhombischem Aussehen. In Wasser ist der Körper unlöslich.

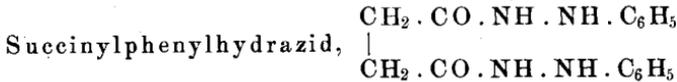
0.2 g Substanz gaben 0.0818 g Wasser und 0.5150 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 70.5	70.22 pCt.
H 4.2	4.5 »





sind bereits früher von uns beschrieben worden.

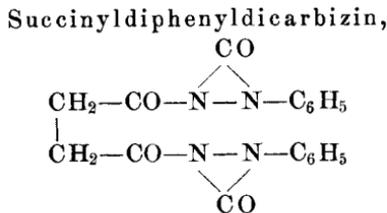


Dasselbe wurde aus Succinylchlorid (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.) bereitet, indem man die Substanzen in ätherischer Lösung langsam mit einander mischte. Die ausgeschiedene Masse wurde abgeseigt, zur Entfernung des Phenylhydrazinchlorhydrates mit heissem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus viel Eisessig umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise schwach gelb gefärbte Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 208—209° liegt, und welche in Alkohol schwer löslich sind.

0.2185 g Substanz gaben 0.1265 g Wasser und 0.5170 g Kohlensäure.

0.192 g Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 25.5° und 760 mm Barometerstand.

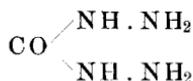
Berechnet		Gefunden	
für C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂		I.	II.
C	64.4	64.5	— pCt.
H	6.04	6.4	— »
N	18.7	—	18.06 »



wurde in gewohnter Weise durch Digestion des Hydrazides mit einer Benzollösung von Phosgen gewonnen. Der Körper, welcher bei 225° schmilzt, wurde nicht weiter untersucht.

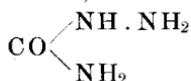
Einwirkung von Phosgen auf die Carbazide und Semicarbazide.

Mit dem Namen Carbazid hat E. Fischer die bisher noch nicht dargestellte, von dem Diamid sich herleitende Verbindung von der Formel



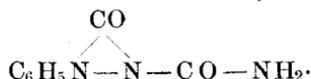
bezeichnet.

Der Körper, welcher entstehen sollte, wenn nur eine der beiden Amidgruppen des Harnstoffs durch den Rest des Diamids vertreten ist, wäre somit das Semicarbazid,



Ausgehend von Phenylhydrazin ist eine Anzahl derartiger Verbindungen von E. Fischer hergestellt worden. Auch diese reagiren mit Phosgen und zwar scheinbar noch viel leichter wie die Hydrazide. Schon beim Stehen in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung; versucht man die Reaction bei höherer Temperatur vor sich gehen zu lassen, so tritt wahrscheinlich infolge der Wirkung der sich bildenden Salzsäure vollständige Zersetzung ein. Die hierher gehörigen Körper, welche ziemlich complex zusammengesetzt sind, lassen sich nicht mehr unzersetzt destilliren. Bisher sind folgende Verbindungen erhalten worden:

Phenylcarbazinecarbonsäureamid (Phenyldehydrobiuret),



Löst man Phenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NHCO} \cdot \text{NH}_2$, vom Schmp. 170° , erhalten aus salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumcyanat¹⁾ in Aceton, so tritt beim Zusatz einer Benzollösung von Phosgen lebhaftere Erwärmung ein, während das Reactionsproduct sich dunkel färbt. Der Verdunstungsrückstand ist eine grüne Schmiere, aus der sich keine krystallisirte Substanz isoliren liess. Anders verläuft die Reaction, wenn das fein pulverisirte Semicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Phosgen in Benzol 8—10 Stunden in Berührung bleibt. Man bringt das Product alsdann in eine flache Schale und lässt das Benzol, ohne zu erwärmen, verdunsten. Dass eine Reaction in der That von statten gegangen ist, erkennt man bei der Behandlung des weissen Rückstandes mit heissem Wasser. Derselbe löst sich nur äusserst schwierig in demselben auf, während das Ausgangsmaterial leicht davon aufgenommen wird. Krystallisirt man

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

den in Wasser schwer löslichen Theil wiederholt aus heissem Alkohol um, so werden schöne, bei 166—167° schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergaben:

0.2060 g Subst. gaben	0.0825 g Wasser,	0.4140 g Kohlensäure,
0.1970 g Subst.	40.9 ccm Stickstoff bei 20.5°	und 754 mm Brom.
	Ber. für $C_6H_7N_3O_2$	Gefunden
	C 54.2	54.8 pCt.
	H 3.9	4.4 »
	N 23.7	23.6 »

Aus viel heissem Wasser wie auch aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadeln; in Benzol und Chloroform ist sie ziemlich leicht, in Ammoniak und Alkalien nicht löslich. Das Phenylcarbizin-

carbonamid, $C_6H_5N \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ \diagdown \end{array} N - CONH_2$, ist isomer mit dem von Pinner hergestellten Phenylurazol¹⁾, $C_6H_5N \begin{array}{c} \diagup \\ NH - CO \\ \diagdown \\ CO - NH \end{array}$, welches bei 262° schmilzt.

Diphenylsemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ ²⁾.

Dieser Körper lässt sich mit Leichtigkeit gewinnen, wenn man moleculare Mengen von Phenylhydrazin und Phenylecyanat in ätherischer Lösung vorsichtig mit einander mischt. Die Reaction verläuft sehr heftig, und es scheidet sich sofort ein weisses Krystallmehl ab, während weitere Mengen beim Verdunsten des Aethers gewonnen werden. Aus Alkohol, sowie aus Benzol krystallisirt die Verbindung in Blättchen vom Schmelzpunkt 173°; in Wasser ist der Körper unlöslich.

0.2094 g Subst. gaben	0.1160 g Wasser,	0.5320 g Kohlensäure.
	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O$	Gefunden
	C 68.7	69.2 pCt.
	H 5.7	6.1 »

Phenylcarbizincarbonanilid (Diphenyldehydrobiuret),



Zur Darstellung dieses Körpers trägt man fein pulverisirtes Diphenylsemicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von Phosgen in Benzol ein. Alsbald entsteht ein steifer Brei, den

¹⁾ Pinner, diese Berichte XX, 2358.

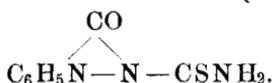
²⁾ Derselbe Körper ist unterdessen auch von Skinner und Ruhemann, Journ. chem. soc. 1888, 552, durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit Phenylhydrazin erhalten worden.

man nach mehrstündigem Stehen durch vorsichtiges Erwärmen vom Benzol befreit. Der Rückstand wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, woraus sich beim Erkalten Nadeln abscheiden. Das reine Product schmilzt bei derselben Temperatur, wie das Semicarbazid, nämlich bei 173°. In Wasser ist der Körper sehr wenig, in Alkohol leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

0.2016 g Subst. gaben 0.0808 g Wasser und 0.4916 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
C 66.4	66.5 pCt.
H 4.3	4.4 »

Phenylcarbizinthiocarbonsäureamid (Phenyldehydrothiobiuret),



Als Ausgangsmaterial diente das Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CS.NH_2$, welches nach der von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode durch Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Rhodan ammonium hergestellt wurde. Uebergießt man den Körper in fein pulverisirtem Zustande mit einer Benzollösung von Phosgen, so tritt alsbald eine Reaction ein, die sich durch Entwicklung von Salzsäure zu erkennen giebt. Wird nach einigen Stunden das Benzol und der Ueberschuss des Phosgens durch Verdunsten entfernt, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem Ausgangsmaterial unterscheidet. Nachdem man das Reactionproduct mit siedendem Alkohol extrahirt hat, wird es aus viel Eisessig, in welchem es gleichfalls sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man gewinnt so mikroskopische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei etwa 270° liegt und die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Aceton unlöslich sind. Anilin löst beim Erwärmen die Substanz ziemlich leicht. Zur Analyse wurde der Körper nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

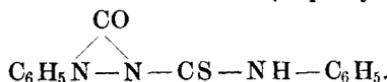
0.2185 g Substanz gaben 0.0640 g Wasser, 0.3950 g Kohlensäure.

0.2695 g Substanz gaben 0.3355 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_7N_3SO$	Gefunden	
	I.	II.
C 49.7	49.3	— pCt.
H 3.6	3.25	— »
S 16.6	—	17.06 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **212**, 324. — Ruhemann und Skinner, Journ. chem. soc. 1888, 552, haben diese Verbindung aus Monophenylthioharnstoff und Phenylhydrazin erhalten. Sie geben den Schmelzpunkt zu 190° an; wir haben denselben, wie E. Fischer, bei 200° beobachtet.

Phenylcarbizinthiocarbonanilid (Diphenyldehydrothiobiuret),



Die Bildung dieses Körpers verläuft ganz analog derjenigen der soeben beschriebenen Verbindungen. Schüttelt man fein zerriebenes Diphenylsulfosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches man nach E. Fischer's¹⁾ Angabe aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl mit Leichtigkeit darstellen kann, mit einer Benzollösung von Phosgen, so tritt sofort eine Reaction ein und es entsteht eine breiige Masse. Nach mehrstündigem Stehen wird das Benzol verdunstet und der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt, in welchem der neue Körper weit löslicher als das Carbazid ist. Beim Erkalten erstarrt die alkoholische Lösung zu einem Brei verfilzter Nadeln, die nach einer zweiten Krystallisation constant bei 188° schmolzen. In Wasser ist die Substanz nicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Aus Schwefelkohlenstoff, sowie aus Benzol erhält man den Körper in Nadeln. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung tritt Schwärzung ein.

0.2002 g Subst. gaben 0.0848 g Wasser, 0.2548 g Kohlensäure,

0.2704 g Subst. gaben 0.2380 g Baryumsulfat.

		Gefunden	
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$		I.	II.
C	62.45	61.96	— pCt.
H	4.08	4.7	— »
S	11.88	—	12.5 »

Einwirkung von Thiophosgen auf die Hydrazide.

Verlief die Einwirkung von Thiophosgen analog derjenigen des Oxyphosgens, so war die Bildung von Körpern von der Zusammensetzung



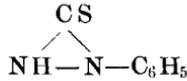
zu erwarten.

Auf einem ganz anderen Wege sind von E. Fischer²⁾ Verbindungen gewonnen worden, welchen dieser Forscher jene Constitution beigelegt hat. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid mit Salzsäure erhielt derselbe unter Abspaltung von Chlorammonium eine secundäre Base, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$, welche sich leicht methylieren, acetylieren und benzoylieren lässt. Die Dampfdichtebestimmung der methylierten Verbindung zeigte, dass die angenommene Moleculargrösse in der

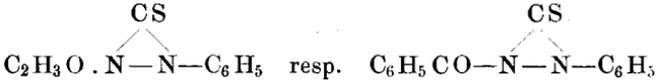
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 122.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 126.

That die richtige sei. Fischer stellte somit für die Base $C_7H_6N_2S$ die Formel



auf und bezeichnete sie mit dem Namen Sulfo carbizin. Dem Acetyl- und Benzoylderivat kommt folglich die Formel



und der Name Acetyl- resp. Benzoylphenylsulfo carbizin zu.

Wir sind nun durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl- und Benzoylphenylhydrazid zu schönen Verbindungen gelangt, die mit den von E. Fischer erhaltenen nicht identisch sind. Da den Hydraziden einbasischer Säuren nach den Untersuchungen E. Fischer's zweifellos die Constitution

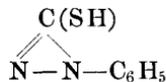


zukommt und die Dampfdichtebestimmung der erhaltenen Verbindungen gezeigt hat, dass eine Condensation von mehreren Molekülen hier nicht vorliegt, so ergibt sich für unsere Verbindungen mit Sicherheit die Constitution

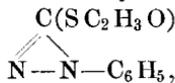


Wir haben daher die von Fischer eingeführte Bezeichnung auf die von uns dargestellten Verbindungen übertragen.

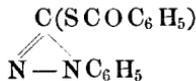
Was nun die Constitution der Fischer'schen Derivate betrifft, so ist die Vermuthung Pinner's¹⁾, dass das Phenylsulfo carbazin vielleicht dem Diphenylurazin analog constituirt sei, deshalb hinfällig, weil E. Fischer die Dampfdichte des Methylphenylsulfo carbizins der Formel $C_8H_8N_2S$ entsprechend gefunden hat. Dagegen würde sich die Isomerie leicht erklären, wenn man der Base $C_7H_6N_2S$ die Formel



zuertheilte. Alsdann käme dem Acetylkörper die Formel



dem Benzoylderivat die Formel

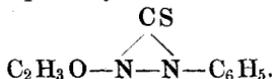


zu.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2331.

Gegen eine solche Auffassung spricht aber die Unlöslichkeit der Base in Alkali und es wird daher einer eingehenden Untersuchung zur Aufklärung dieser Frage bedürfen.

Acetylphenylsulfocarbizin,



4 g Thiophosgen, 5 g Acetylphenylhydrazin und etwa 15–20 ccm Benzol wurden im Einschlussrohr etwa 2–3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr, welches sich unter starkem Druck öffnete, enthielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bei einigem Stehen etwas harzige Substanz absetzte. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel. Die Masse wurde durch Trocknen auf einem Thonteller gereinigt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise prachtvolle Säulen, welche bei 73–74° schmelzen; bei 275° (uncorr.) siedet die Substanz unzersetzt. In Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie leicht, in Wasser unlöslich. Der isomere, von Fischer hergestellte Körper schmilzt erst bei 186°.

0.2 g Substanz gaben 0.0802 g Wasser und 0.4140 g Kohlensäure.

0.1575 g Substanz gaben 0.1995 g Baryumsulfat.

	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ S O	Gefunden	
		I.	II.
C	56.2	56.4	—
H	4.16	4.4	—
S	16.66	—	17.04

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde im Anthracendampf ausgeführt.

0.0623 g Substanz gaben 8 ccm bei 20 und 757 mm Baryum.

Berechnet	Gefunden
6.65	6.64 pCt.

Das Acetylphenylsulfocarbizin lässt sich leicht entschwefeln; kocht man eine alkoholische Lösung des Acetylphenylsulfocarbizins mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so tritt alsbald Schwärzung ein. Nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet; beim Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein schwefelfreier Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt als Acetylphenylcarbizin zu erkennen gab.

Die krystallographische Untersuchung verdanken wir Hrn. stud. Meyer:

Krystallsystem: monoklin;

$$a : b : c = 0.9674 : 1 : 0.3722; \beta = 82^\circ 58'.$$

Beobachtete Formen:

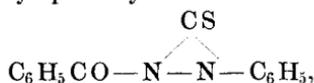
$$\begin{array}{l} m = \{110\} \infty P; \quad n = \{230\} \infty P \frac{3}{2}; \quad l = \{120\} \infty P 2 \\ h = \{130\} \infty P 3; \quad q = \{011\} P \infty; \quad s = \{101\} - P \infty. \end{array}$$

Farblose Nadeln, deren Prismenflächen fast ohne Ausnahme gestreift erscheinen und deshalb der Messung Schwierigkeit bieten.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$87^{\circ} 40'$	—
$n : n = 230 : \bar{2}30$	—	$69^{\circ} 32'$
$l : l = 120 : \bar{1}20$	—	$55^{\circ} 2'$
$h : h = 130 : \bar{1}30$	—	$38^{\circ} 18'$
$s : q = 101 : 011$	$51^{\circ} 3'$	—
$h : q = \bar{1}30 : 011$	$47^{\circ} 32'$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$95^{\circ} 51'$	$95^{\circ} 58'$
$m : q = \bar{1}10 : 011$	$62^{\circ} 45'$	$62^{\circ} 55'$
$n : q = \bar{1}20 : 011$	—	$55^{\circ} 42'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet; nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Benzoylphenylsulfo carbizin,



bildet sich leicht und glatt, wenn man Benzoylphenylhydrazin mit einem Ueberschuss von Thiophosgen und etwas Benzol etwa 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein leicht erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den Körper leicht rein in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 110° . Er ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin etwas schwerer, in Wasser und in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol wird er leicht entschwefelt.

0.1976 g Substanz gaben 0.0798 g Wasser und 0.4784 Kohlensäure.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}$	Gefunden
C	66.1	66.03 pCt.
H	3.7	4.4 »

Die isomere, von Fischer dargestellte Verbindung schmilzt bei 186° . Das Formylphenylsulfo carbizin wurde in kleiner Menge erhalten und nicht genauer untersucht. Es schmilzt bei etwa 40° .

Wir gedenken diese Körperklasse noch etwas näher zu studiren und werden demnächst das Verhalten substituierter Hydrazobenzole gegen Phosgen untersuchen.