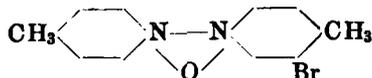


Die Base konnte nicht fest erhalten werden. Dem Hydrochlorat nach zu schliessen, ist sie Orthobrom-paratoluidin<sup>1)</sup>. Mit Beibehaltung der bislang angenommenen Formel der Azoxytoluole entspricht die Formel:



dem  $\beta$ -Bromazoxytoluol.

Schliesslich sei erwähnt, dass Salpetersäure von 1.4 Dichte das  $\alpha$ -Azoxytoluol in ein Mononitroderivat verwandelt, welches bei 51° C. schmilzt und in goldgelben asymmetrischen Prismen krystallisiert, während  $\beta$ -Azoxytoluol rothe Nadeln liefert, die bei 82° C. schmelzen.

Rauchende Salpetersäure liefert asymmetrische gelbe Krystalle eines Nitroproductes, dessen Schmp. 195—196° C. ist; beide Azoxytoluole liefern mit rauchender Säure dasselbe Nitroderivat.

Ueber die Reductions- oder Hydroproducte beider Azoxytoluole sind Versuche im Gange.

Reichenberg. Analyt. Laborat. der k. k. Staatsgewerbeschule.

### 239. D. S. Hector: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Monophenylthioharnstoff.

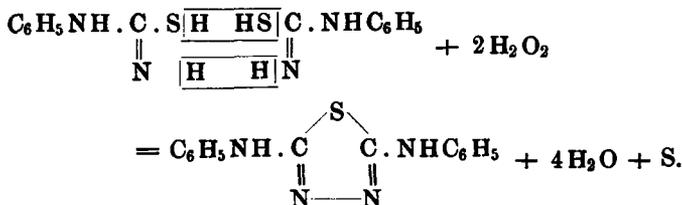
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve mit den Derivaten des Monophenylthioharnstoffs und in der letzten Zeit mit dessen Verhalten zu oxydirenden Mitteln beschäftigt, habe ich kürzlich im Wasserstoff-superoxyd ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um dem Monophenylthioharnstoff theilweise Harnstoff und auch Schwefel zu entziehen, dabei die Bildung eines interessanten Products veranlassend, das mit aller Wahrscheinlichkeit einen fünfgliedrigen Kern aus Kohlenstoff,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, p. 1218.

Stickstoff und Schwefel enthält. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die neugebildete Verbindung, die mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder alkoholischer Jodlösung, wenn auch mit geringerer Ausbeute gleichfalls dargestellt werden kann, wird nach Widman's Terminologie Dianilidooiazothiolenol genannt.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden					
	für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	62.69	62.42	62.46	62.63	—	—	— pCt.
H	4.48	4.80	5.15	4.85	—	—	— „
N	20.90	—	—	—	21.37	21.00	— „
S	11.94	—	—	—	—	—	11.85 „

Die Analysen sind mit nach verschiedenen Methoden dargestelltem Material ausgeführt. Das Material zu den Analysen I, II und VI wurde mit salpetriger Säure, dasjenige zur Analyse III mit alkoholischer Jodlösung und zu den Analysen IV und V mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 181°.

Der Oxydationsprocess wird folgendermaassen ausgeführt: 5 g Monophenylthioharnstoff werden auf dem Wasserbade in einer Mischung von gleichen Theilen kochenden Wassers und Alkohols — des letzteren um das Auflösen zu beschleunigen — gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40—50 g 3procentiger Wasserstoffsperoxydlösung in drei oder vier kleineren Portionen mit einigen Minuten Zwischenzeit in die Flüssigkeit eingetragen. Nach dem Zusatze des Wasserstoffsperoxyds trübt sich die Lösung von ausgeschiedenem Schwefel, der nach der Beendigung der Operation, welche davon gekennzeichnet wird, dass eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Wasserstoffsperoxyd keine Trübung mehr giebt, auf dem Boden des Kolbens sich in Klumpen angesammelt hat. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird noch warm mit Alkali neutralisirt, wobei eine reiche krystallinische Fällung erhalten wird. Diese Fällung, die durch Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fällung mit Alkali oder am liebsten durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird, ist Dianilidooiazothiolenol. Die Reaction verläuft ganz

nach obiger Gleichung; der aus 5 g Monophenylthioharnstoff erhaltene Schwefel wurde in vier Fällen gewogen und betrug allemal wie berechnet circa 0.5 g. Nebenproducte werden nicht gebildet.

Das Dianilidooiazothiol ist eine Base, löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird aus der Lösung mit Alkali wieder ausgefällt. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol oder Benzol sehr schwer löslich, ziemlich leicht löst es sich aber in heissem Alkohol, aus dessen Lösung es nach Erkalten in weissen Nadeln auskrystallisirt. In Eisessig ist es leichtlöslich. Die Verbindung hat aller Wahrscheinlichkeit nach die oben erwähnte Constitution. Sie giebt beim Kochen mit Silbernitrat kein Schwefelsilber. Mit Chlorwasserstoffsäure oder Zink in alkoholischer Lösung wird Schwefelwasserstoff abgegeben und ein Oel gebildet, das beim Wasserzusatz zu der Alkohollösung ausfällt, aber noch nicht untersucht ist.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure geben in Wasser und Alkohol äusserst leichtlösliche Salze, die ich noch nicht krystallisirend erhalten habe. Das salpetersaure Salz krystallisirt dagegen leicht aus Wasser in sternförmigen Drusen.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S, HNO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.75	50.07	— pCt.
H	3.93	4.01	— »
N	21.15	—	21.44 »

Kaliumchromat giebt eine in Wasser und Alkohol unlösliche gelbe Fällung; mit Pikrinsäure wird gleichfalls ein aus Alkohol krystallisirendes gelbes Salz erhalten.

Wird zu einer Lösung der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine wässrige Platinchloridlösung zugesetzt, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus; er ist eine Verbindung zwischen zwei Molekülen Base und einem Molekül Platinchlorid. Die Formel ist somit  $(C_{14}H_{12}N_4S, HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet für $(C_{14}H_{12}N_4S, HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	20.61	20.88 pCt.

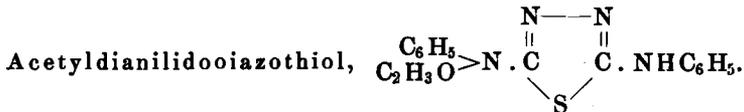
Wird eine alkoholische Lösung der Base mit Silbernitrat gekocht, so fällt kein Schwefelsilber aus, beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine körnige Krystalle aus. Die Verbindung hat die Formel:  $C_{14}H_{12}N_4S \cdot AgNO_3 + H_2O$  und ist sehr schwerlöslich in heissem Alkohol. Die Krystalle werden von Sonnenlicht geschwärzt und verpuffen beim Erhitzen.

Die Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $C_{14}H_{12}N_4S \cdot AgNO_3$		
C	38.35	38.53 pCt.
H	2.75	3.39 »
Ag	24.6	23.30 »

Der etwas kleiner gefundene als berechnete Gehalt an Silber dürfte darauf beruhen, dass die Substanz beim Erhitzen verpuffte.

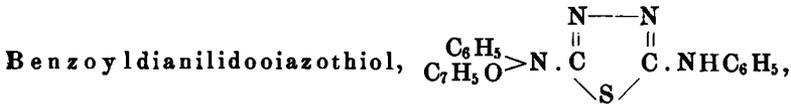
Quecksilberchlorid giebt auch ein weisses unlösliches Doppelsalz.



Diese Verbindung wird leicht erhalten beim Lösen von Dianilidooiazothioli in Acetanhydrid; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Acetylderivat in glänzenden Nadeln heraus. Schmelzpunkt  $233^\circ$ .

Eine Stickstoffbestimmung gab:

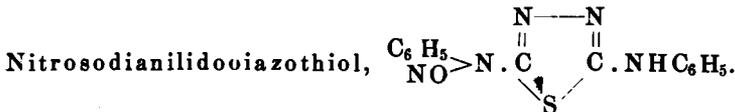
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4SO$		Gefunden
N	18.1	18.5 pCt.



wird in gleicher Weise durch Kochen mit Benzoylchlorid erhalten. Es krystallisirt in weissen Blättchen. Schmelzpunkt  $238^\circ$ .

Eine Stickstoffbestimmung gab:

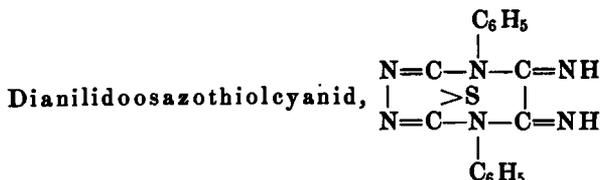
Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4SO$		Gefunden
N	15.05	15.27 pCt.



Wird zu einer Lösung von 1 Molekül Dianilidooiazothioli in verdünnter Chlorwasserstoffsäure 1 Molekül in Wasser gelöstes Kaliumnitrit zugesetzt, so scheidet sich nach einigen Augenblicken die Nitrosoverbindung als ein grünes, beim Trocknen gelb werdendes Pulver aus. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, verpufft lebhaft beim Erhitzen; beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat die Verpuffung bei  $179^\circ$  ein.

Die Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{11}N_5SO$	I.	II.
C	56.56	56.08	— pCt.
H	3.70	3.98	— „
N	23.57	—	23.84 „



Diese Verbindung scheidet sich, wenn Cyangas in eine warme Alkohollösung von Dianilidoosazothiol eingeleitet wird, bei deren Erkalten aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in schönen, glasfadenähnlichen, verfilzten Nadeln heraus. Es löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt beim Zusatz von Alkali heraus.

Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{12}N_6S$	I.	II.
C	60.00	59.55	— pCt.
H	3.75	3.96	— „
N	26.25	—	26.52 „

Ein Versuch, die Imidgruppen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure durch Sauerstoff zu ersetzen, gelang nicht; das Cyanid krystallisirte beim Erkalten unverändert aus.

Ich beabsichtige, das Studium der Oiazothiolverbindungen und anderer nach dieser Methode in Aussicht stehender Homologen nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen, und behalte ich mir dieses Forschungsgebiet vor.

Upsala, im April 1889. Universitätslaboratorium.