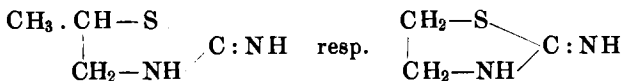
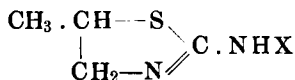


III. Umlagerung aromatischer Allylthioharnstoffe.

Die in der folgenden Abhandlung mitgetheilte Untersuchung des Herrn Bernhard Prager lässt ersehen, dass aromatische Allylthioharnstoffe der Formel:  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{NH} . \text{CS} . \text{NHX}$  sich mittelst starker Salzsäure in isomere  $\psi$ -Thioharnstoffe umlagern: während aber den aus Allylthioharnstoff bezw.  $\beta$ -Brompropylamin resp. aus Bromäthylamin erhältlichen  $\psi$ -Thioharnstoffen nach dem Verhalten ihrer Methylverbindungen zu urtheilen die Diimidformel:



zukommt, ist den aus aromatischen Allylthioharnstoffen erhältlichen  $\psi$ -Thioharnstoffen aus analogen Gründen die Amidformel:



zuzuschreiben.

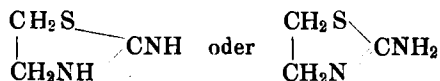
534. B. Prager: Ueber aromatisch substituirte Pseudothioharnstoffe.

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung über »Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen« theile ich die Ergebnisse einiger Versuche mit, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel angestellt habe.

Dem aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium erhaltenen Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff<sup>1)</sup> kann, wie sich aus seinem Oxydationsproducte und den Spaltungsproducten des letzteren ergibt, nur die Constitution:



zukommen. Die Einwirkung von Jodmethyl, welche zu dem Körper  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{S} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CNH}$  führte, sprach aber für die erstere, d. i. die Diimidformel. Auch dem Propylen- $\psi$ -thioharnstoff, welchen man entweder

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 1142.

aus Allylthioharnstoff durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder aus  $\beta$ -Brompropylamin und Rhodankalium bereiten kann (vergl. die vorangehende Abhandlung), muss aus ähnlichen Gründen die entsprechende Diimidoformel d. i.



Wenn nun, wie zu vermuthen war, durch Anlagerung von Halogenwasserstoff sich nicht blos Allylthioharnstoffe in die Bromhydrate der Propylen- $\psi$ -thioharnstoffe, sondern auch alkylirte Allylthioharnstoffe in diejenigen von alkylirten Propylen- $\psi$ -thioharnstoffen verwandeln liessen, so drängte die Frage, ob diesen alkylirten Basen in allen Fällen die Diimidoformel zuzuschreiben sei, zu Versuchen mit verschiedenartig substituirten Thioharnstoffen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung einiger symmetrisch substituirten Allylthioharnstoffe der Formel  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHX}$ , (in welcher X ein aromatisches Radical bedeutet) und hierbei hat sich ergeben, dass die aus ihnen hervorgehenden Propylen- $\psi$ -thioharnstoffe nicht die Diimidoformel

besitzen, sondern der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CHS} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CNHX} \text{ entsprechend zusammengesetzt sind.}$$

### I. *s*-Allylphenylthioharnstoff.

50 g *s*-Allylphenylthioharnstoff vom Schmelzpunkt  $95^\circ$ , welchen man nach der Vorschrift Zinin's <sup>1)</sup> aus Allylsenöl und Anilin erhält, wurden mit 100 ccm roher Salzsäure in einer Druckflasche zwei Stunden im Wasserbade auf  $100^\circ$  erhitzt. Die entstandene klare Lösung engt man zur Vertreibung des grösseren Theils der Salzsäure ein, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Hierbei fällt ein weisser klümpriger Körper nieder, dessen Menge der des angewandten Thioharnstoffs gleich ist. Er wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $117^\circ$ . Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ .

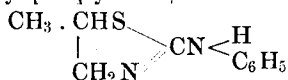
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$
C	62.75	62.50 pCt.
H	6.57	6.25 »
N	14.69	14.58 »
S	16.66	16.67 »

Der Körper ist also mit dem Allylphenylthioharnstoff isomer. Durch die Leichtlöslichkeit in Säuren, die Fällbarkeit durch Alkalien

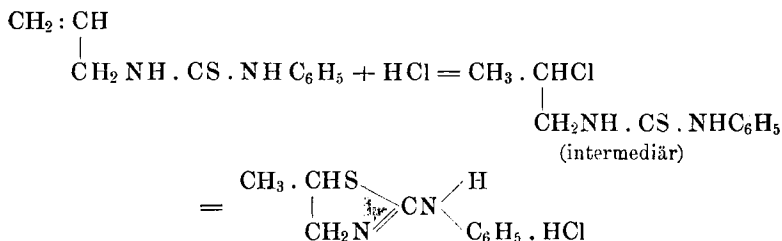
<sup>1)</sup> Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 348.

und das Verhalten seiner salzsauren Lösung gegen Pikrinsäure und gegen Platinchlorid, mit welchen er unlösliche, krystallinische Salze giebt, charakterisirt er sich als Basis. Er ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, als

*n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff,



aufzufassen; seine Bildung hat man sich nach folgender Reaktionsgleichung vorzustellen:



Die Basis ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroleumäther.

Das Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , scheidet sich aus genügend verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $154^\circ$  aus. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}\text{O}_7$
N	16.71	16.62 pCt.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , erhält man aus stark verdünnten, salzsauren Lösungen mittelst Platinchlorid in mikroskopischen, gelben Kryställchen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{PtCl}_6$
Pt	24.76	24.46 pCt.

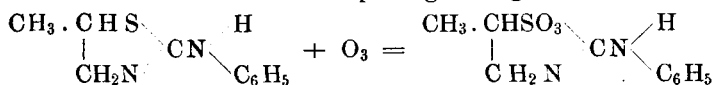
Oxydation von *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff.

Aufklärung über die Constitution der beschriebenen Basis  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  war aus der Kenntniss ihres Oxydationsproductes und der Spaltungsproducte des letzteren zu erwarten. Eine Oxydation mittels Bromwasser in der von Gabriel für den Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff angegebenen Weise führte zu einem bromhaltigen Product, welches nicht weiter untersucht wurde. Ein zweiter Versuch, den Körper mittelst Chlorsäure zu oxydiren, misslang insofern, als die Oxydation zu weit ging und als Reactionsproduct Chloranil erhalten wurde. Dagegen führte ein Versuch mit Kaliumchlorat und Salzsäure, welcher nach

Massgabe der von Andreasch<sup>1)</sup> für die Oxydation von Diphenylhydrosulphydantoin benutzten Methode angestellt wurde, zu dem erwarteten Resultat. Man löste nämlich 5 g der Basis in 50 ccm eines aus gleichen Theilen roher Salzsäure und Wassers hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Molekül  $\text{KClO}_3$  auf 1 Molekül Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, wonach sich das Oxydationsproduct nach längerem Stehen der Flüssigkeit theils in weissen Krystallen, theils als braunes den Gefässwänden anhaftendes Harz abschied. Letzteres ergab beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls weisse Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden dieselben rein erhalten. Eine Analyse führte zu der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$
C	50.34	50.00 pCt.
H	5.49	5.00 »
N	11.92	11.67 »
S	13.90	13.33 »

Ihre Bildung und Constitution erklärt sich unter Berücksichtigung ihrer nachstehend beschriebenen Spaltung in folgender Weise:



sie ist daher als

#### *n*-Phenyl- $\beta$ -methyltaurocarbaminsäureanhydrid

zu bezeichnen. Die Reaction verläuft aber nicht glatt, da aus 15 g Basis nur 4.6 g des Oxydationsproductes erhalten wurden. Der Körper ist indifferent gegen Säuren und Alkalien, er löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser und zwar mit schwach saurer Reaction; er ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $192^\circ$ .

#### Spaltung des *n*-Phenyl- $\beta$ -methyltaurocarbaminsäureanhydrids.

Da bei einem Versuch, das beschriebene Anhydrid mittelst Barytwasser zu spalten, weder Anilin noch eine andere charakteristische Verbindung aus dem Reactionsproducte zu isoliren war, so wurde versucht, das Anhydrid durch rohe Salzsäure zu zerlegen. Dies gelang auch durchaus in der erwarteten Weise.

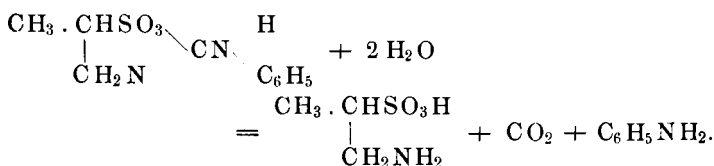
2 g des Körpers  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$  wurden mit 10 ccm roher Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf  $230^\circ$  erhitzt. Beim

<sup>1)</sup> Andreasch, Monatshefte 4, 134.

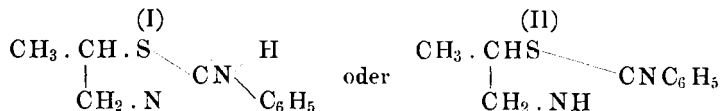
Öffnen des Rohres entwich reichlich Kohlensäure; der aus einer dunkel gefärbten Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt wurde durch Filtration von einer geringen Menge einer schwarzen Materie befreit, und das Filtrat, in welchem Anilin mittelst der Chlorkalkreaction nachweisbar war, auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Es hinterblieb ein schwarzer Rückstand, welcher beim Auskochen mit absolutem Alkohol einen weissen, krystallinischen Körper ungelöst liess. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol wurde er mit Wasser, worin er ausserordentlich löslich ist, aufgenommen, die noch nicht völlig klare Lösung filtrirt und wiederum abgedampft. Es blieben nun 0.7 g schneeweisse Krystalle zurück, welche im Aussehen und in der Zusammensetzung mit dem in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen  $\beta$ -Methyltaurin übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$
C	25.66	25.90 pCt.
H	6.83	6.48 »
N	10.00	10.07 »
S	23.68	23.02 »

Seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

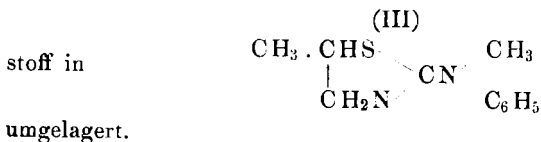
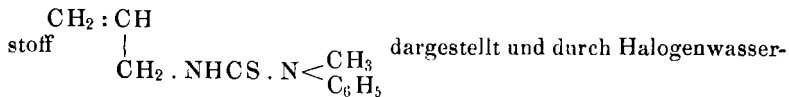


Die bisherigen Versuche lassen es noch unentschieden, ob dem *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff die Formel

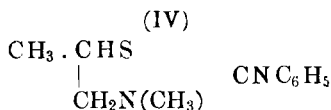


zukomme. Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, wurde folgender Doppelversuch angestellt.

Aus Allylsenföl und Methylanilin wurde der bisubstituirte Harnstoff



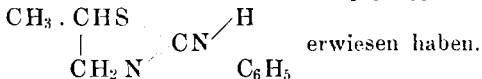
Durch Methylierung obigen *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoffs musste nun, falls ihm die obige Formel (I) zukommt, nothwendig eine mit der oben erwähnten (III) identische Verbindung entstehen, während, wenn Formel (II) zutrifft, sich der isomere Körper



bilden musste.

Ferner musste man durch Oxydation der methylieren Basis und Spaltung des Oxydationsproductes, je nachdem Formel (III) oder (IV) zutrifft, im ersteren Falle  $\beta$ -Methyltaurin neben Kohlensäure und Methylanilin, im letzteren ein Dimethyltaurin neben Kohlensäure und Anilin erhalten.

Es sei nun im Voraus bemerkt, dass die Ergebnisse aller dieser Versuche übereinstimmend für den *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff die Formel



Darstellung von *n*-Phenylmethylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff.

#### 1. Aus Methylanilin und Allylsenföl.

Durch Einwirkung von Methylanilin auf Allylsenföl wurde schon von Gebhard <sup>1)</sup> der zu erwartende Harnstoff,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  vergeblich rein darzustellen versucht. Auch mir ist dies nicht gelungen; dass der Harnstoff aber entsteht, wenn man diese beiden Flüssigkeiten vermischt, geht daraus hervor, dass man aus dieser Mischung den gewünschten Pseudothioharnstoff zu erhalten vermag.

30 g Methylanilin wurden mit der gleichen Menge Allylsenföl (theoretisch nöthig sind nur  $27\frac{3}{4}$  g) vermischt,\* das Gemenge kurze Zeit erhitzt, dann einige Stunden stehen gelassen und darauf mit 120 ccm roher Salzsäure in verschlossener Flasche 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Es entstand hierbei wiederum eine klare Lösung, aus welcher sich nach dem Vertreiben vorhandenen Schwefelwasserstoffs auf Zusatz von Kalilauge ein Oel zunächst als Emulsion, nach einiger Zeit als Schicht abschied. Es wurde mit Aether ausgezogen, seine Menge betrug ca. 50 g. Es zeigte einen eigenthümlichen Geruch, konnte um  $300^\circ$  unzersetzt destillirt werden, ohne dass es indessen gelang, eine constant siedende Fraction zu erhalten. Von seiner Reindarstellung musste daher Abstand genommen werden. Als Basis charakterisirte es sich durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden und rothes Lakmus-

<sup>1)</sup> Gebhard, diese Berichte XVII, 3037.



Oxydation von *n*-Phenylmethylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff  
und Spaltung des Oxydationsproductes mittelst roher  
Salzsäure.

Diese beiden Operationen wurden sowohl mit der aus Methyl-  
anilin und Allylsenföls als auch mit der aus *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thio-  
harnstoff durch Methylierung erhaltenen Basis ausgeführt, verliefen  
aber in beiden Fällen so vollständig gleich, dass die Beschreibung  
für beide gleichzeitig gegeben werden kann. Die Oxydation wird  
genau wie die zuerst beschriebene mit Kaliumchlorat und Salzsäure  
ausgeführt. Es scheidet sich jedoch auch nach längerem Stehen nur  
eine äusserst geringe Menge einer flockigen Materie aus, von welcher  
die Flüssigkeit durch Filtration befreit wird. Man dampft sie dann  
auf dem Wasserbade völlig ein, trennt die anorganische von der orga-  
nischen Materie durch Ausziehen mit absolutem Alkohol unter Zusatz  
von Aether und erhält nach dem Abdampfen des Auszugs eine klare  
wasserlösliche syrupöse Masse (8 g aus 5 g Basis), in welcher man  
das Oxydationsproduct der Basis zu vermuthen hat, welche man aber  
sogleich der Spaltung mittels roher Salzsäure im Einschlassrohr unter-  
wirft. Diese wird ganz in der oben angegebenen Weise ausgeführt,  
doch genügt es, 4 Stunden lang auf 150—160° zu erhitzen. Der Rohr-  
inhalt wird filtrirt, auf dem Wasserbade völlig eingedampft und dann  
mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Ungelöst bleibt hierbei  
wiederum  $\beta$ -Methylaurin. Um aus dem absolut-alkoholischen Filtrat  
das andere Spaltungsproduct, das Methylanilin, zu isoliren, verjagt  
man den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und  
treibt aus dem mit Kali übersättigten Filtrat die Basis mit Wasser-  
dämpfen über. Um das Methylanilin analytisch nachzuweisen, wurde  
das Destillat mit Salzsäure eingedampft und mit Platinchlorid ver-  
setzt. Das erhaltene Platinsalz enthielt in lufttrockenem Zustande  
31.18 pCt. Platin. Dasjenige des Methylanilins erfordert 31.14 pCt.  
Platin.

II. *s*-Allyl-*o*-Tolylthioharnstoff.

Dieser Harnstoff, über welchen sich Angaben in der Litteratur  
bisher nicht vorfinden, wurde erhalten, indem man zu einer Lösung  
von 25 g *o*-Toluidin in 20 ccm gewöhnlichen Alkohols 25 g Allylsenföls  
goss, das Gemenge kurze Zeit erwärmte und, als der Senfölgernuch  
fast ganz verschwunden war, auf dem Wasserbade eindampfte; der  
zurückbleibende lufttrockene Krystallbrei wog 47½ g. Der Körper  
wurde durch Umkrystallisiren rein erhalten, in perlmutterglänzenden  
weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 98°. Eine Schwefelbestimmung  
ergab:

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S
S	15.26	15.53 pCt.

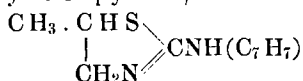


Der Körper löst sich schon in der Kälte in Chloroform, ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, wenig löslich in Petroleumäther und unlöslich in Wasser.

Einwirkung roher Salzsäure auf *s*-Allyl-  
*o*-tolylthioharnstoff.

Diese Operation führt man genau wie bei der analogen Phenylverbindung aus. Die Menge der durch Ammoniak niedergeschlagenen Basis ist auch hier der des angewandten Harnstoffs gleich. Durch Lösen in Alkohol, Hinzufügen von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung erhält man die Basis in kleinen rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 126°. Sie sind der Analyse zufolge:

*n*-*o*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -thioharnstoff,



	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S
C	64.37	64.08 pCt.
H	7.16	6.80 »
N	13.79	13.59 »
S	15.17	15.53 »

Der Körper ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Mineralsäuren, worin er sich leicht löst, wird er durch Alkalien flockig krystallinisch niedergeschlagen.

Das Pikrat, welches aus stark verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung durch Pikrinsäure krystallinisch gefällt wird, besteht aus kleinen, sehr regelmässig ausgebildeten länglichen Rechtecken vom Schmelzpunkt 175—176°.

Das Chloroplatinat kann man aus verdünnter Salzsäure in orangeröthen, bei 177—178° schmelzenden Krystallen erhalten, welche unter dem Mikroskop als schräg abgeschnittene Stäbchen erscheinen.

Einwirkung von Jodmethyl auf *n*-*o*-Tolylpropylen-  
 $\psi$ -thioharnstoff.

Auch hierbei wurden die bei der Methylierung des Phenylkörpers angegebenen Bedingungen genau innegehalten. Lässt man das Reactionsproduct 24 Stunden stehen, so scheiden sich aus demselben Krystalle aus, und beim Umrühren wird die ganze Masse fest. Man hat jetzt das Jodhydrat der methylieren Basis. Durch Lösen desselben in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von Aether wurde es als krystallinischer Niederschlag erhalten, während nach längerem Stehen aus

der alkoholischen Lösung körnige, unter dem Mikroskop als längliche Sechsecke erscheinende Krystalle vom Schmelzpunkt 165—166° anschliessen. Die aus dem Jodhydrat durch Kali abgeschiedene freie Basis ist ein dem *n*-Phenylmethylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff ähnlich riechendes Oel, das gegen 295° unzersetzt destillirt, aber wie der erwähnte Körper nicht constant siedend erhalten werden konnte. Die Analysen der Salze beweisen für die Basis die Formel  $C_{12}H_{16}N_2S$ .

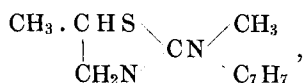
Das in der üblichen Weise hergestellte Pikrat besteht aus gelben Prismen vom Schmelzpunkt 137—138°.

Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2S \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$
N 15.51	15.59 pCt.

Das Chloroplatinat wurde undeutlich krystallinisch erhalten. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Schwärzung.

Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{16}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt 22.89	22.85 pCt.

Die Basis kann als *n-o*-Tolylmethylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff,

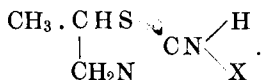


bezeichnet werden.

Die Oxydation des *n-o*-Tolylmethylpropylen- $\psi$ -thioharnstoffs und die Spaltung des Oxydationsproductes verliefen ganz wie bei der Phenylverbindung geschildert. Unter den Spaltungsproducten wurde wieder das erwartete  $\beta$ -Methyltaurin isolirt und durch folgende Analyse als solches charakterisirt.

Gefunden	Ber. für $C_3H_9NSO_3$
C 26.15	25.90 pCt.
H 6.92	6.47 «

Auch der Versuch in der Tolyldreihe bestätigte also für die mit aromatischen Radikalen substituirtten Propylenpseudothioharnstoffe die Formel:



### III. *s*-Allyl- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff.

Der genannte Thioharnstoff wurde nach Zinin's<sup>1)</sup> Vorschrift aus Allylsenföhl und  $\alpha$ -Naphthylamin erhalten; sein Schmelzpunkt liegt aber um 15° höher als der von Zinin angegebene, nämlich bei 145°. Die

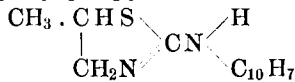
<sup>1)</sup> Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 346.

Reinheit des erhaltenen Körpers wurde durch folgende Schwefelbestimmung dargethan:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
S	13.27	13.22 pCt.

Zur Umlagerung dieses Harnstoffs in den isomeren Pseudoharnstoff digerirt man ihn 4—5 Stunden lang mit der fünffachen Menge roher Salzsäure. Aus der klaren Lösung erhält man durch Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung, welche durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung in sehr deutlich ausgebildete rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt  $134^0$  verwandelt wird. Diese bestehen aus

*n*- $\alpha$ -Naphtylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff,



Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
C	69.68	69.42 pCt.
H	6.17	5.79 »
N	11.76	11.57 »
S	13.27	13.22 »

Aehnlich den vorher beschriebenen Basen löst sich dieser Pseudothioharnstoff leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, und nicht in Petroleumäther und Wasser.

Das Pikrat besteht aus länglich rechteckigen Stäbchen. Schmelzpunkt  $192^0$ .

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes, krystallinisches Salz, welches bei  $205$ — $206^0$  unter Aufschäumen schmilzt. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

### 535. K. Heumann und Hermann Rey: Ueber Farbstoffe aus der Gruppe der Benzeine.

(Eingegangen am 14. November.)

Die von O. Döbner im Jahre 1878 aus Benzotrichlorid und Phenolen zuerst dargestellten Benzeine besitzen zwar gewisse Aehnlichkeit mit den Phtaleinen, sind aber so schwache Farbstoffe, dass sie keine Bedeutung in der Technik erlangt haben. Da indess das Phtalein des Dimethylmetaamidophenols (das Rhodamin) dem Fluor-