

0.219 g gab bei 748 mm und 13.5° 15.3 ccm Stickstoff.

Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O_2$

Gefunden

N 8.14

8.22 pCt.

Uebrigens haben wir auch einen anderen Versuch gemacht, um die erstrebte Condensation hervorzurufen. Wir haben nämlich das Amidobenzylanilin mit Acetylchlorid in berechneter Menge behandelt. Als diese Körper mit einander gemischt wurden, wurde schon in der Kälte ein fast farbloses, zähflüssiges Oel gebildet. Dieses Oel erwärmten wir eine Zeit mit Chlorwasserstoffsäure. Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit ein Hydrochlorat in schönen Prismen ab. Bei der Neutralisation mit Kalilauge fiel ein farbloses Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es war aber mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

#### 344. Georg Noah: Ueber Derivate des Diäthylsulfoharnstoffs

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

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Jodalkylen auf Diphenylsulfoharnstoff hat Will<sup>1)</sup> jodwasserstoffsäure Salze von Basen erhalten, in welchen die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist. Später sind von Will und Bielschowsky<sup>2)</sup> ähnliche Versuche mit demselben Erfolge in der Tolyreihe angestellt worden, und Reimarus<sup>3)</sup> hat bewiesen, dass die Einwirkung der Jodalkyle auf Dibenzylsulfoharnstoff in analoger Weise verläuft.

Da derartige Versuche bisher nur in der aromatischen Reihe angestellt worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. von Hofmann Untersuchungen in der aliphatischen Reihe und zwar mit Diäthylsulfoharnstoff angestellt. Die Ergebnisse derselben sind folgende:

##### Methyljodid und Diäthylsulfoharnstoff.

12 g Methyljodid werden mit 10 g Diäthylsulfoharnstoff zusammengebracht; es tritt alsbald eine lebhafte Reaction ein, wonach eine hellgelbe Flüssigkeit entsteht. Nach ca. 15—20 Minuten erstarrt

<sup>1)</sup> Will, Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

<sup>2)</sup> Will und Bielschowsky, Diese Berichte XV, 1309.

<sup>3)</sup> Reimarus, Diese Berichte XIX, 2348.

das Liquidum zu einer schön krystallisirten Materie. Versuche, das Reactionsproduct durch Krystallisation zu reinigen, scheiterten an der allzu grossen Leichtlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. Daher wurde das entstandene jodwasserstoffsaurer Salz,  $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , direct analysirt. Die Jodbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgendes Resultat.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SJ}$	Gefunden
J 46.35	45.89 pCt.

Löst man das Salz in Wasser und fügt Natronlauge hinzu, so scheidet sich die freie Base als hellgelbes, stark alkalisches, unangenehm riechendes Oel ab, welches in einer Kältemischung erstarrt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse des Pikrates der Base lässt erkennen, dass Diäthylmethylsulfoharnstoff entstanden ist.

Das Pikrat,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , hat aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt  $116^\circ$ .

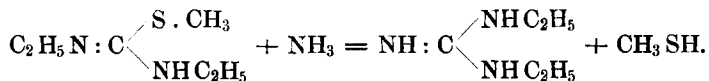
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{SO}_7$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C 38.40		38.74	—	— pCt.
H 4.53		5.06	—	— »
N 18.67		—	18.43	— »
S 8.53		—	—	8.51 »

Das Platinsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , krystallisirt in Blättchen. Platinbestimmung des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot \text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 27.72	27.81 pCt.

#### Einwirkung von Ammoniak auf Diäthylmethylsulfoharnstoff.

Die Methylbase wird mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden bei  $100^\circ$  im Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct riecht nach Mercaptan, von welchem es durch Erhitzen auf dem Wasserbade befreit wird. Es bleibt ein hellgelbes Oel zurück, welches in Alkohol und Aether löslich ist, keinen Schwefel mehr enthält und begierig Kohlensäure anzieht. Wie die Analyse ergibt, ist Diäthylguanidin entstanden und die Reaction demnach folgendermaassen verlaufen:



Das Pikrat,  $\text{C}_5\text{N}_3\text{H}_{13} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser lange Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt  $141^\circ$  haben.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_6O_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	38.37	38.44	— pCt.
H	4.65	4.59	— »
N	24.42	—	24.31 »

#### Aethyljodid und Diäthylsulfoharnstoff.

Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog, wenn man die Substanzen im Rohr auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wobei sich jodwasserstoffsaurer Triäthylsulfoharnstoff bildet. Das Jodid zerfließt an der Luft, ist in Alkohol und Aether löslich und giebt auf Zusatz von Alkali die freie Base. Das Pikrat,  $C_7H_{16}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt in Rhomben und schmilzt bei  $72^{\circ}$ .

Ber. für $C_{13}H_{19}N_5SO_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	40.10	40.46	— pCt.
H	4.88	5.02	— »
N	18.00	—	17.93 »

Das Platinsalz,  $(C_7H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$ , ist krystallinisch.

Ber. für $C_{14}H_{34}N_4S_2PtCl_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	23.03	22.84	— pCt.
H	4.66	4.72	— »
Pt	26.66	—	26.60 »

Durch Einwirkung von Propyljodid auf Diäthylsulfoharnstoff entsteht Diäthylpropylthioharnstoff. Das Pikrat krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei  $65-66^{\circ}$ .

Ber. für $C_{14}H_{21}N_5SO_7$		Gefunden
C	41.68	41.26 pCt.
H	5.21	5.98 »

Analog zusammengesetzte Körper erhält man durch Einwirkung von Amyljodid, Allyljodid und Benzylchlorid auf Diäthylsulfoharnstoff, und zwar: Diäthylamylsulfoharnstoff, Diäthylallylsulfoharnstoff und Diäthylbenzylsulfoharnstoff. Die freie Base des ersteren ist ein gelbes Oel.

Ber. für $C_{10}H_{21}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
C	59.40	59.38	— pCt.
H	10.89	11.07	— »
S	15.84	—	15.96 »

Die Base des zweiten Salzes ist ebenfalls ein Oel.

Ber. für $C_8H_{16}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
C	55.81	55.71	— pCt.
H	9.30	9.71	— »
N	16.28	—	15.81 »

Das salzsaure Salz des Diäthylbenzylsulfoharnstoffs krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 73—75°.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> SCl	Gefunden	
	I.	II.
C 55.71	55.62	— pCt.
H 7.35	7.51	— »
N 10.83	—	10.66 »

#### Aethylenbromid und Diäthylsulfoharnstoff.

Die Beobachtungen Will's<sup>1)</sup>, nach welchen Aethylenbromid auf Thioharnstoffe unter Austritt von 2 Molekülen Bromwasserstoff einwirkt, veranlassten mich, den Diäthylsulfoharnstoff der analogen Behandlung zu unterwerfen. Ich verfuhr folgendermassen: 10g Harnstoff werden in einem Kölbchen, welches mit einem Luftkühlrohr versehen ist, mit 80 g Aethylenbromid zu gelindem Sieden erhitzt. Der Harnstoff löst sich sehr bald zu einer klaren Flüssigkeit auf. Aber schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkler, und es beginnt eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach 5—6 Stunden ist letztere ziemlich beendet, die Flüssigkeit ist schwarz geworden und hat sehr geringe Mengen eines pulverigen Körpers abgeschieden. Nachdem der Kolbeninhalt erkaltet ist, bläst man das unverändert gebliebene Aethylenbromid mit Wasserdampf ab und filtrirt die Flüssigkeit von geringen Mengen Harz ab. Diese wird mit Natronlauge übersättigt, worauf sich ein gelbliches Oel abscheidet, welches mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Oel ist in Säuren leicht löslich und destillirt unzersetzt bei 224° bei einem Barometerstande von 748 mm. Es löst sich in Wasser wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Durchschnittlich erhielt ich eine Ausbeute von 36 pCt. der theoretischen Menge. Wie die Analyse ergibt, ist Diäthyläthylen-

pseudothioharnstoff,  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{C} : \text{NC}_2\text{H}_5$ , entstanden.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 53.16	52.83	—	— pCt.
H 8.86	8.98	—	— »
N 17.73	—	17.66	— »
S 20.25	—	—	20.37 »

Aus dem Verhalten der Substanz bei der Oxydation ergibt sich, dass dem neuen Körper die obige Constitutionsformel zukommt.

Die Oxydation des Körpers geschieht am zweckmässigsten durch Einleiten von Chlor in die salzsaure, stark verdünnte Lösung der Base. Diese wird auf dem Wasserbade eingeengt und der restirende dicke

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1489.

Syrup durch concentrirte Salzsäure im Rohr bei 150° gespalten. Man erhält alsdann als Spaltungsproducte: Aethylamin, Kohlensäure und Aethyltaurin, welches den von James<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 147° zeigte.

Steigert man bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf den Harnstoff die Temperatur nicht über 100°, so resultirt ein Körper, der auf 2 Moleküle Harnstoff nur 1 Molekül Aethylenbromid enthält. Der Versuch wird folgendermassen angestellt: 5 g Harnstoff werden mit 40 g Aethylenbromid in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Der Harnstoff löst sich bald klar auf und nach kurzer Zeit sind zwei deutliche Oelschichten bemerkbar.

Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weissen Materie. Diese löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht auf, dagegen in Benzol und Ligroin nicht. Der Körper lässt sich schwer umkrystallisiren; man kann ihn indessen rein erhalten, wenn eine Lösung desselben in absolutem Alkohol mit absolutem Aether versetzt wird. Es entstehen dann farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei 184° schmelzen. Aus der wässrigen Lösung scheidet Natronlauge die freie Base als gelbes Oel ab. Wie die nachstehende Analyse und die Zersetzung des Körpers beweist, kommt dem neuen bromwasserstoffsäuren Salze folgende Constitutionsformel zu:



	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	31.86	31.65	— pCt.
H	6.19	6.34	— »
N	12.39	—	12.53 »

Um den Körper zu zersetzen, wird derselbe mit Wasser und Kalilauge gekocht, alsdann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat enthält Aethylenmercaptan. Dieses wurde mittelst Bleinitrat in Aethylenbleimercaptid verwandelt. Eine Bleibestimmung ergab folgende Zahl.

	Ber. für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pb	Gefunden
Pb	69.23	68.91 pCt.

#### Trimethylenbromid und Diäthylsulfoharnstoff.

Die Einwirkung verläuft in derselben Weise wie beim Aethylenbromid. Man erhält nämlich beim Erhitzen über freiem Feuer Diäthyltrimethylenpseudosulfoharnstoff.

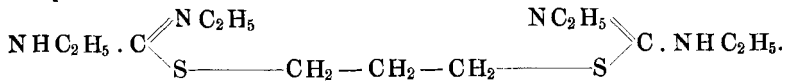
<sup>1)</sup> James, Journ. für prakt. Chem. 31, 414.

	Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.82	55.61	— pCt.
H	9.30	9.39	— »
N	16.28	—	16.21 »

Das Platinsalz,  $(C_8H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$ , ist krystallinisch, schmilzt bei  $119^{\circ}$  unter Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.15	25.99 pCt.

Dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man den Körper:



	Ber. für $C_{13}H_{18}N_4S_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	51.31	51.34	51.72	—	— pCt.
H	9.21	9.42	9.47	—	— »
N	18.42	—	—	18.02	17.98 »

**345. Th. Zincke und Fr. Küster:**  
**Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin**  
**und *o*-Amidophenol<sup>1)</sup>. IV.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Verhalten der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure bei der Oxydation.

Wie in der Einleitung S. 813 hervorgehoben worden ist, verhält

sich die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ || \\ CCl_2-CCl_2 \end{array} \begin{array}{l} OH \\ | \\ C-COOH \end{array}$  bei der Oxydation ebenso

wie die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ | \\ CCl=CCl \end{array} \begin{array}{l} OH \\ | \\ C-COOH \end{array}$ , aus welcher sie durch Erhitzen hervorgegangen ist; es entsteht eine mit dem früher beschrie-

<sup>1)</sup> Fortsetzung von S. 831.