

IV. Amylalkohol, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **130.1⁰** (+ 0.7⁰).

Dampfspannung:	130.3 ⁰	130.2 ⁰	129.9 ⁰	130.0 ⁰	} Mittel
	130.2 ⁰	—	130.3 ⁰		

V. Anilin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **181.7⁰** (+ 2.2⁰).

Dampfspannung:	181.7 ⁰	181.8 ⁰	181.6 ⁰	} Mittel: 181.7⁰ .
	181.5 ⁰	181.9 ⁰	181.6 ⁰	

VI. Naphtalin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **214.6⁰** (+ 3.6⁰).

Dampfspannung:	215.0 ⁰	214.7 ⁰	214.6 ⁰	} Mittel: 214.9⁰ .
	215.5 ⁰	214.9 ⁰	214.9 ⁰	

Karlsruhe, März 1891.

164. R. Abegg: Ueber einige neue Chrysenderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXII].

(Eingegangen am 25. März.)

Im Anschluss an das vor einiger Zeit beschriebene Amidochrysen¹⁾ habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A. W. v. Hofmann einige neue Derivate des Chrysens dargestellt.

Durch Reduction des Nitrochrysens mit Zinn und Salzsäure haben Bamberger und Burgdorf²⁾ ebenfalls ein Amidochrysen erhalten, dessen Schmelzpunkt zu 199⁰ angegeben wurde, während ich 201 — 203⁰ gefunden; ich hatte die Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure ausgeführt. Die kaum zweifelhafte Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Producte zeigte sich sowohl aus der Gleichheit des Schmelzpunkts (201 — 203⁰) — die geringe Differenz rührt wohl von Verschiedenheiten der Thermometer her —, ferner aus der genau gleichen Löslichkeit, der gleichen Krystallform und der Gleichheit der weiter unten zu beschreibenden Acetylderivate.

Somit dürfte die Behauptung der Herren Bamberger und Burgdorf (loc. cit.): »Amidochrysen ist vor uns noch nicht erhalten worden« nicht zutreffen.

¹⁾ Abegg, diese Berichte XXIII, 792.

²⁾ Bamberger und Burgdorf, diese Berichte XXIII, 2445.

Im Interesse der einfacheren Nomenclatur der nun zu beschreibenden Derivate erlaube ich mir den Rest $\text{C}_{18}\text{H}_{11}$ mit »Chrysyl« zu bezeichnen, wonach dem Amidochrysen der Name Chrysylamin zukommen würde.

Benzoylamidochrysen, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NHC}_7\text{H}_5\text{O}$,

entsteht nach der Schotten'schen Methode durch Schütteln von in verdünnter Natronlauge vertheiltem Chrysylamin mit Benzoylchlorid. Es stellt einen gelbbraunen Körper vom Schmelzpunkt 248° dar, der in Benzol, Toluol und den höheren Homologen in der Kälte mässig, in der Wärme entsprechend dem Siedepunkte des Lösungsmittels reichlicher löslich ist. Zur Analyse wurde der Körper aus Cumol umkrystallisirt:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}$		I.	II.
C	86.45		86.00	— pCt.
H	4.90		5.27	— »
N	4.04		—	4.47 »

Auf demselben Wege lieferte Chlorkohlensäureäther:

Chrysylurethan, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$,

einen weissen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 214° schmelzenden Körper von ähnlichen Lösungsverhältnissen, wie das Benzoylderivat.

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2$		I.	II.
C	80.00		79.63	— pCt.
H	6.75		6.77	— »
N	4.45		—	4.95 »

Ein Versuch, aus diesem Urethan durch Alkoholabspaltung vermittelst P_2O_5 das Isocyanat zu gewinnen, war vergeblich, indem beim Schmelzen sofort Verkohlung eintrat.

Mit Phosgengas in Toluollösung ergibt in Natronlauge suspendirtes Chrysylamin ein graues Pulver, dessen Schmelzpunkt oberhalb 280° liegt. Da es sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unzugänglich ist, musste es in der ursprünglichen Form analysirt werden.

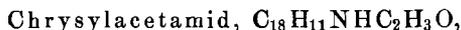
Während Unlöslichkeit, Bildungsweise und Schwerschmelzbarkeit den Körper als Dichrysylharnstoff zu charakterisiren scheinen, deuten die analytischen Zahlen jedoch eher auf das Isocyanat hin:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}$	I.	II.
C	86.72	84.76	84.57	84.20 pCt.
H	4.69	4.10	4.93	4.92 »

Zur Entscheidung, ob das Isocyanat oder der Harnstoff vorliege, wurde der Körper mit alkohol. Ammoniak während 10 Std. im Rohr auf 160° erhitzt, wobei der Harnstoff, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfand, Chrysylamin liefern musste, während das Isocyanat sich mit Ammoniak zu einem Monochrysylharnstoff kombiniren würde.

Der Versuch ergab jedoch, dass gar keine Reaction eingetreten war, sodass weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage erforderlich sind.

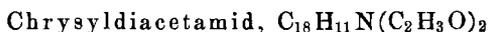
Die Acetylrung des Chrysylamins führt zu zwei Körpern:



entsteht, wenn man das Amin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (je 1 Mol.) zusammenbringt und soviel Eisessig zusetzt, dass das Reaktionsgemisch einen dünnen Brei darstellt. Nach einmaligem Aufkochen ist die Acetylrung vollendet, indem ein grünlicher Körper entstanden ist. Derselbe krystallisirt aus siedendem Eisessig oder Amylalkohol in feinen grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 285°. In Alkohol löst er sich wenig:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{15}NO$	I.	II.
C	84.21	84.18	— pCt.
H	5.26	5.54	— »
N	4.91	—	5.37 »

Wendet man statt des verdünnenden Zusatzes von Eisessig reines Essigsäureanhydrid im Ueberschuss an und kocht das Chrysylamin darin, bis es völlig gelöst ist, so krystallisirt bei geeigneter Concentration nach dem Erkalten ein dem vorigen äusserlich ganz ähnlicher Körper vom Schmelzpunkt 206 — 208° aus, der das



darstellt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{22}H_{17}NO_2$	I.	II.
C	80.73	81.03	— pCt.
H	5.20	5.46	— »
N	4.28	—	4.18 »

In ähnlich leichter Weise ist, meines Wissens, die zweifache Acetylrung einesamins noch nicht gelungen. *p*-Nitro- α -Naphthylamin ¹⁾ geht z. B. nur durch Einschliessen im Rohr in die Diacetverbindung über.

Durch Einwirkung von Brom oder Salpetersäure gelangt man vom Chrysylamin zu substituirten Chrysylaminen.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XIX, 807.

Bromchrysylacetamid, $C_{18}H_{10}BrNHC_2H_5O$,

entsteht, wenn man Chrysylacetamid mit Bromwasser schüttelt, wobei es sich unter Gelbfärbung zusammenballt. Es löst sich gut in Eisessig beim Sieden und scheidet sich beim Erkalten in anscheinend amorphen braunen Flocken ab. Gegen 180° backt es, ohne eigentlich zu schmelzen, zusammen und bläht sich oberhalb 215° unter Zersetzung auf.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{14}BrNO$	I.	II.
C	65.94	66.30	— pCt.
H	3.85	3.95	— »
N	3.85	—	3.35 »

Da es mir nicht gelang, den Körper krystallisirt zu erhalten, so verzichtete ich auf seine weitere Bearbeitung.

Dinitrochrysylacetamid, $C_{18}H_9(NO_2)_2NHC_2H_5O$.

In eiskalter rauchender Salpetersäure löst sich Chrysylacetamid mit dunkelrother Farbe auf. In Eiswasser gegossen scheidet diese Lösung je nach ihrer Concentration gelbe bis chromrothe Flocken eines Körpers ab, der vollständig in Aceton, unter Hinterlassung eines amorphen Rückstandes in fast allen Solventien ausser Ligroin mit tiefrother Farbe löslich ist und in amorphen Flocken abgeschieden wird. Er schmilzt bei 160° unter Verfärbung und Zersetzung und erfordert zufolge seiner grossen Neigung zum Verharzen namentlich beim Trocknen viel Vorsicht. Die Unschärfe der analytischen Zahlen darf wohl der Unkrystallisirbarkeit des Körpers beigemessen werden.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{13}N_3O_5$	I.	II.
C	64.00	63.03	— pCt.
H	3.45	4.18	— »
N	11.20	—	11.56 »

Zur Verseifung wurde der Körper mit conc. Salzsäure bei 120° im Rohr behandelt: Es resultirte eine schwarze, glasige Masse, welche nach dem Waschen und Pulvern gegen Wärme und Lösungsmittel sich der Acetylverbindung vollkommen gleich verhielt, jedoch am Kupferdraht Chlorreaction gab. Die Analyse bestätigte, dass das erwartete

Dinitrochrysylamin-Chlorhydrat, $C_{18}H_9(NO_2)_2NH_2HCl$,

vorlag.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_3O_4Cl$	Gefunden	
	I.	II.
C	58.46	58.25 58.56 pCt.
H	3.25	3.16 3.12 »

Mit Platinchlorid wurde kein Doppelsalz erhalten. Es krystallisirt ebenso wenig, wie die Acetylverbindung.

In der Absicht, zu einem Mononitrochryslamin zu gelangen, wurde statt rauchender Salpetersäure solche vom spez. Gew. 1.25 angewandt, wie sie zur Darstellung von Mononitrochrysen dient. Unter Entwicklung nitroser Dämpfe verwandelt sie beim Erwärmen das Chryslacetamid in einen prächtig rothen Körper, welcher sich gut in siedendem Eisessig und Amylalkohol, weniger in Alkohol mit rother Farbe löst und beim Erkalten in dicht verwachsenen Nadeln krystallisirt, die beim Trocknen etwas heller werden. Die Analysen ergaben, dass sich statt der erwarteten Nitroamidoverbindung das Nitrochrysochinon gebildet hatte. Die verhältnissmässig grossen Differenzen zwischen der Theorie und den gefundenen Werthen erklären sich wohl aus der Beimengung kleiner Mengen höher nitrirter Producte, die wegen gleicher Löslichkeit durch Umkrystallisiren nicht zu trennen sind. Zur Analyse wurde der Körper wiederholt dargestellt und mehrfach aus Eisessig und Amylalkohol umkrystallisirt, trotzdem deutete ein schon 10^0 unterhalb des Schmelzpunkts 252^0 beginnendes Sintern auf die Anwesenheit von Verunreinigungen:

Ber. für $C_{18}H_9O_2NO_2$		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	71.29	—	—	72.12	—	71.67	—
H	2.97	3.63	—	3.65	—	3.49	—
N	4.63	—	5.98	—	6.47	—	5.84.

Das nach Bamberger und Burgdorf dargestellte¹⁾ Nitrochrysochinon zeigte den scharfen Schmelzpunkt 252^0 , welcher von jenen Forschern noch nicht angegeben war.

Sowohl diese Uebereinstimmung des Schmelzpunkts, als die That- sache, dass beide Körper der conc. Schwefelsäure genau die gleiche Blauviolett- färbung mittheilen, die bald in Braun übergeht, rechtfertigen die Annahme der Identität zur Genüge. Auch die Ergebnisse der Reductionsversuche stehen damit im Einklang:

Durch kurzes Kochen des mit rothem Phosphor gemischten Körpers in Jodwasserstoffsäure (1.7) bildete sich unter Entfärbung ein in überschüssiger Säure lösliches Jodhydrat, welches sich beim Abdunsten in gelben Krystallen ausschied. Sie sind in Alkohol leicht, nicht aber in Wasser löslich. Beim Trocknen färbten sie sich dunkel- braun und ergaben danach eine schöne tief rothviolette Lösung, die auch beim Stehenlassen der ursprünglich hellgelben Lösung an der Luft entstand. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbte sich dieselbe bis zu einem gewissen Grade, um an der Luft schnell wieder

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2444.

dunkler zu werden. Es lag daher auf der Hand, das Reactionsproduct als

Amidochrysohydrochinonjodhydrat, $C_{18}H_9(OH)_2NH_2HJ$, anzusprechen, welches leicht in das Amidochrysochinonsalz übergeht.

Ber. für $C_{18}H_9O_2NH_3J$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53.86	—	—	51.44 pCt.
H	2.99	—	—	3.59 »
N	3.49	3.95	—	— »
J	31.67	—	34.15	— »

Da der Jodgehalt ebenso viel zu hoch gefunden wurde, als der Kohlenstoffgehalt zu gering, so lässt sich vielleicht annehmen, dass in Folge der ungemein schwer zu entfernenden Jodwasserstoffsäure geringe Mengen eines Perjodids dem Jodhydrat beigemischt waren.

Durch Digestion der alkoholischen Lösung des Jodhydrats mit Chlorsilber erhält man das Chlorhydrat, von gleichen Eigenschaften, wie das vorige. Es bildet ein Platindoppelsalz:

0.0710 g gaben 0.0145 Pt = 20.42 pCt.

Berechnet für $2 C_{18}H_9O_2NH_3Cl, PtCl_4$

Pt 20.46 pCt.

Bei der Reduction des Nitrochinons in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure färbt sich die Lösung erst tiefdunkel: es entsteht das Amidochinonderivat, welches bei weiterer Reduction unter Entfärbung in das Hydrochinonderivat übergeht. Analytisch lässt sich dieser Uebergang wegen der minimalen Differenz der procentischen Zusammensetzung nicht wohl verfolgen. Aus der resultirenden Lösung lässt sich das Zinn nach Verdünnen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff ausfällen, und man erhält so genau dasselbe Chlorhydrat, wie vorher.

Behandelt man Chrysyldiacetamid mit Salpetersäure 1.25, so entsteht ebenfalls das Nitrochrysochinon. Die Stellung der Nitrogruppe ist in Folge seiner Identität mit dem Nitrochinon Bamberger's und Burgdorf's, dieselbe wie im Nitrochrysen und es müsste sich daher durch Oxydation des (acetylirten) Chrysylamins dasselbe Amidochinon ergeben, wie das durch Reduction des Nitrochinons erhaltene, eine Frage, welcher ich in der Folge näher zu treten gedenke. Die vorliegende Bildung des Nitrochrysochinons bildet eine gewisse Analogie zu der Entstehung von Chinon durch Oxydation von Anilin, doch mit dem Unterschiede, dass im vorliegenden Falle der Sauerstoff der Chinogruppe nicht an die Stelle der Amidogruppe tritt, Erwägungen, welche vielleicht bei der weiteren Erforschung der Constitution des Chrysens und der Stellung der Substituenten in seinen Derivaten von Nutzen sein werden.

Chrysylsenföl, $C_{18}H_{11}NCS$.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf Chryslamin auch beim Erhitzen im Rohre lediglich als Lösungsmittel, eine Methode, um schöne grosse Krystalle des Amins zu erhalten. Auch ein Zusatz von festem Kalihydrat allein ist nicht im Stande, eine Reaction einzuleiten.

Kocht man jedoch das Amin mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Kalihydrat und soviel Alkohol, als zur Lösung desselben erforderlich ist¹⁾, unter Rückflusskühlung, so zeigt eine langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff das Eintreten einer Reaction, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur beim längeren Durchschütteln des Gemisches, hier jedoch ohne Schwefelwasserstoff-Entbindung, stattfindet. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffes resultirt ein grünlich grau gefärbtes Product, welchem durch warmes Wasser xanthogensaures und Schwefelkalium, durch siedenden Eisessig ein Körper entzogen wird, der nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 176° zeigt und durch die Analyse als Chrysylsenföl gekennzeichnet wurde.

Ber. für $C_{19}H_{11}NS$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	80.00	80.78	—	—	pCt.
H	3.86	4.39	—	—	»
N	4.91	—	5.02	—	»
S	11.23	—	—	10.93	»

Das Chrysylsenföl ist ein in Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff gut, in Alkohol, Aether wenig, in Ligroïn kaum löslicher, in feinen Nadeln krystallisirender Körper von hellgrünlicher bis bräunlicher Farbe.

Der in Eisessig unlösliche Rückstand des Reactionsproductes ist ein graues Pulver, welches in sämtlichen, selbst hochsiedenden Solventien, wie Xylol, Cumol, so gut wie unlöslich ist, in heissem Nitrobenzol jedoch — unter momentaner schwacher Schwefelwasserstoff-Entwicklung — fast unbegrenzt löslich ist. Sehr concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer zähen, amorphen Masse, minder gehaltreiche liefern jedoch einen braunen dicken Krystallbrei, dem man am besten durch Aufstreichen auf Thon die Mutterlauge entzieht. Man erhält so ein grünliches Pulver vom constanten Schmelzpunkt 225° , welches vermöge seiner Bildungsweise, wie infolge seiner Schwerlöslichkeit als Dichrysylthioharnstoff anzusprechen wäre. Die Analysen ergaben jedoch, beeinflusst durch einen nicht zu entfernenden Aschengehalt, keine stimmenden Zahlen. Der Körper bildet sich ungefähr in gleicher Menge, wie das Senföl.

¹⁾ Vgl. Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.
Hofmann, diese Berichte XVIII, 1827.

Versuche, einen Dichrysylthioharnstoff durch Kochen der Cumolösung molecularer Mengen von Chrysylamin und Chrysylsenföls zu erhalten, schlugen fehl: es schieden sich aus der längere Zeit gekochten Lösung nach längerem Stehen nur Krystalle des Senföls ab. Auch Zusammenschmelzen beider Componenten führte nicht zum gewünschten Ziel.

Monochrysylthioharnstoff, $C_{18}H_{11}NH-CS-NH_2$.

erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine kalt gesättigte benzolische Lösung des Chrysylsenföls. Es scheiden sich alsbald fast weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 238° ab, die in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, sowie den übrigen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich sind, von kochendem Nitrobenzol jedoch unter Ammoniak-Entwicklung als Chrysylsenföls aufgenommen werden, welches durch den Schmelzpunkt nachzuweisen ist. Beim Schmelzen erleidet der Harnstoff dieselbe Zerlegung.

Die Analysen ergaben die merkwürdige Thatsache, dass der Thioharnstoff ein Mol. Benzol enthält, welches weder im Vacuum, noch bei Wasserbadtemperatur verloren geht.

		Berechnet					
		für $C_{18}H_{14}N_2S$		für $C_{13}H_{14}N_2S + C_6H_6$			
C	75.50			78.95 pCt.			
H	4.64			5.26 »			
N	9.27			7.37 »			
S	10.59			8.42 »			
Gefunden							
C	79.05	79.19	—	—	—	—	pCt.
H	5.55	5.61	—	—	—	—	»
N	—	—	7.95	7.92	7.65	—	»
S	—	—	—	—	—	8.58	8.13 »

Als Gegenversuch wurde in einem mit Gaszuleitungsrohr gewogenen Gefäss eine gewogene Menge Chrysylsenföls in Benzol gelöst, längere Zeit Ammoniak eingeleitet und dann das Benzol durch einen warmen Luftstrom abgeblasen, wobei sich ergab, dass hierbei der Chrysylthioharnstoff wesentlich ohne Benzol zurückblieb:

0.4301 g Senföls ergaben 0.4640 g Harnstoff.

Die Gewichtszunahme betrug also: 7.88 pCt.

Die Addition von NH_3 verlangt: 5.97 »

Die von NH_3 und C_6H_6 : 33.33 »

In Verfolgung dieser bemerkenswerthen Thatsache war die Beantwortung folgender Fragen von Interesse:

1. Welchen Körper bildet Ammoniak in einer Toluollösung des Chrysylsenföls?

2. Geben andere Senföle in benzolischer Lösung ebenfalls benzolhaltige Thiobarnstoffe?
3. Liefert Methylamin mit einer benzolischen Chrylsenföllösung ebenfalls einen benzolhaltigen Thiobarnstoff?

ad 1. Löst man Chrylsenföl in Toluol, so scheiden sich beim Einleiten von Ammoniak genau dieselben Krystalle, wie aus Benzol, vom gleichen Schmelzpunkt 238° ab, deren Analyse ergibt, dass der Chryslthiobarnstoff ohne Toluol entstanden ist¹⁾:

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2S$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	75.50	75.70	—	
H	4.64	5.02	—	>
N	9.27	—	9.25	>

ad 2. Aus einer Mischung von Phenylsenföl und Benzol scheidet Ammoniakgas weisse Krystalle aus, deren Schmelzpunkt wie Stickstoffgehalt zeigen, dass sich der Phenylthiobarnstoff ohne Benzol gebildet hat. Vielleicht liefern die Senföle des Naphtalins, Anthracens oder Phenanthrens benzolhaltige Thiobarnstoffe; da mir dieselben jedoch nicht zugänglich waren, konnte ich diese Versuche leider nicht anstellen.

ad 3. Methylamin bringt in einer benzolischen Chrylsenföllösung eine Krystallabscheidung hervor. Der entstandene

Methylchryslthiobarnstoff, $CH_3NH—CS—NHC_{18}H_{11}$,

ist äusserlich, wie in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Monochryslthiobarnstoff sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt ist 231° .

Die Stickstoffbestimmung zeigt, dass er kein Benzol enthält:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S + C_6H_6$	für $C_{20}H_{16}N_2S$	Gefunden
N	7.11	8.86	8.80 pCt.

Nach vorstehenden Versuchen scheint also der Monochryslthiobarnstoff sowohl in der Reihe der Chrysyl- wie der monosubstituirten Thiobarnstoffe allein die Fähigkeit zu besitzen, sich mit Benzol, aber nur mit diesem, zu verbinden.

Wie der Methylchryslthiobarnstoff würden sich aus Chrylsenföl und anderen Aminen weitere gemischte Thiobarnstoffe ergeben, von denen ich jedoch nur den

Phenylchryslthiobarnstoff, $C_{18}H_{11}NH—CS—NHC_6H_5$, dargestellt habe.

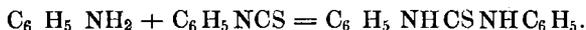
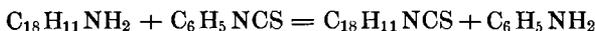
Man erhält denselben, wenn man in die benzolische Lösung des Chryslamins oder -Senföls die berechnete Menge Phenylsenföl resp.

¹⁾ Ebenso bildet Triphenylmethan eine Benzol-, aber keine Toluolverbindung.

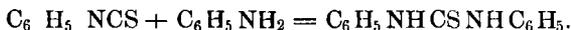
Anilin giebt. Nach 1—3tägigem Stehen haben sich gelblichweisse Krystalle vom Schmelzpunkt 186° ausgeschieden, welche sogleich analysenrein sind und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorerwähnten Thioharnstoffe besitzen.

Ber. für $C_{25}H_{18}N_2S$		Gefunden
C	79.37	79.34 pCt.
H	4.76	4.95 »

Man erhält diesen Harnstoff jedoch nur aus Lösungen des Chrysylderivats. Kocht man jedoch Chrysylamin direct mit Phenylsenföl, worin es sich auflöst, so sublimiren nach kurzer Zeit rein weisse Krystalle, deren Reactionen und Schmelzpunkt sie als Diphenylthioharnstoff zu erkennen geben. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Gefässes eine Krystallmasse, welche nach Entfernung des Phenylsenföls durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol sich mit dem Chrysylsenföl identisch erweist. Die Reaction hat demnach im Sinne folgender Gleichungen stattgefunden:



Sie erklärt sich aber nicht sowohl aus einer Neigung des »Chrysyls« zur Senfölbildung, als vielmehr aus einer solchen des »Phenyls« zur Bildung von Thiocarbanilid. Kocht man nämlich eine Lösung von Chrysylsenföl mit Anilin, so scheiden sich nach kurzem Stehen gelbliche Krystalle von Chrysylamin ab, die durch den Schmelzpunkt charakterisirt werden, während sich wiederum in der Flüssigkeit Thiocarbanilid vorfindet. Hier verläuft also die Reaction in folgender Weise:



Zur Darstellung des Chrysylsenföls ist die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Chrysylamin, trotz der Bildung des erwähnten Nebenproductes, vorzuziehen. Das mit Phenylsenföl entstandene Product ist sehr schwer vom anhängenden Phenylsenföl zu trennen und die dazu nöthigen vielfachen Krystallisationen bedingen eine weit schlechtere Ausbeute, als die erstere Methode ergiebt.