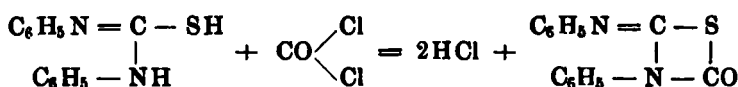


208. Martin Freund und Hans Wolf: Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf aromatische Sulfoharnstoffe.

(Mittheil. aus der chem. Abtheil. des pharmakol. Inst. zu Berlin).

(Eingegangen am 16. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Freund.)

Vor einigen Jahren hat W. Will das Verhalten aromatischer Sulfoharnstoffe gegen Chlorkohlenoxyd studirt und dabei gefunden, dass, wenn man beispielsweise Thiocarbanilid in Anwendung bringt, die Reaction im Sinne folgender Gleichung verläuft ¹⁾.



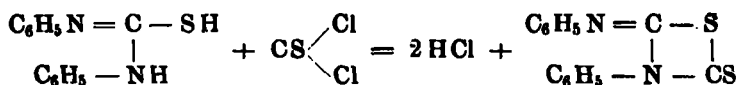
In Bezug auf das Thiophosgen bemerkt Will, dass dieses unter gleichen Umständen, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, auf das Sulfocarbanilid nicht einwirkt.

Bei der Analogie, welche Phosgen und Thiophosgen so vielfach in ihren Reactionen zeigen, und welche der Eine von uns bei der Herstellung der Oxy- und Thiobiazolone so oftmals zu beobachten Gelegenheit hatte ²⁾, schien es uns von Interesse jene Angabe Will's einer Prüfung zu unterziehen.

Es hat sich dabei ergeben, dass, wenn man Diphenylsulfoharnstoff, in Aether oder Benzol suspendirt, in der Kälte mit Thiophosgen behandelt, in der That eine Reaction nicht vor sich zu gehen scheint; die Mischung bleibt äusserlich unverändert, während bei Anwendung von Phosgen alsbald Lösung eintritt. Nichtsdestoweniger aber findet Einwirkung statt, und es ist uns gelungen einen bei 78° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung.



zu isoliren, dessen Bildung sich folgendermaassen vollzieht:



Dass das gewonnene Product in der That eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie das von Will mit Phosgen erhaltene, ergibt sich aus dem Umstande, dass man das erstere durch Entschwefeln glatt in das letztere überführen kann.

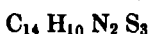
Im Anschluss an die von Will angewandte Nomenclatur haben wir die Verbindung mit dem Namen »Thiocarbonyl-thiocarbanilid« bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1486.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2456; XXIII, 2821; XXIV, 4178.

Lässt man Chlorkohlensulfid in der Wärme auf in Benzol suspendirten Diphenylsulfoharnstoff einwirken, so tritt die Bildung des Thiocarbonyl-thiocarbanilid zurück gegen die eines anderen schwefelhaltigen, bei 156° schmelzenden Körpers, während sich gleichzeitig beträchtliche Mengen von salzsaurem Triphenylguanidin in dem Reactionsproduct vorfinden.

Die Vermuthung, dass der neue Körper seine Entstehung der Einwirkung von einem Molekül Thiophosgen auf zwei Moleküle Harnstoff verdanke, oder dass eine dem Thiocarbonyl-thiocarbanilid isomere oder polymere Verbindung entstanden sei, wurde von vornherein durch die Ergebnisse der Analysen ausgeschlossen, aus welchen sich die Formel

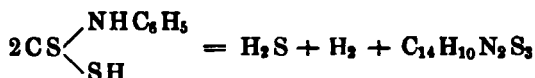


berechnete.

Diese Zusammensetzung wies vielmehr darauf hin, dass die Elemente des Thiophosgens bei der Bildung jenes Körpers überhaupt nicht theilhaftig sind. Berücksichtigt man nun das gleichzeitige Auftreten von Triphenylguanidin, so lässt sich eine Erklärung für das Entstehen jener beiden Verbindungen durch die Annahme geben, dass zuerst zwei Moleküle des Harnstoffs in folgender Weise auf einander einwirken.



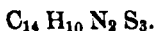
Die Verwandlung der unbeständigen Phenylthiocarbaminsäure in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ wäre alsdann leicht zu verstehen:



Dass in der That das Thiophosgen an der Reaction keinen directen Antheil nimmt, geht mit Sicherheit aus einer andern Bildungsweise des neuen Körpers hervor. Bei Durchsicht der Literatur haben wir nämlich gefunden, dass Proskauer und Sell ¹⁾ jene Verbindung bereits einmal in Händen gehabt haben. Sie gewannen dieselbe, indem sie das Product, welches sich durch Einwirkung von Brom auf eine Chlороformlösung von Phenylsenföf bildet und welchem sie die Formel

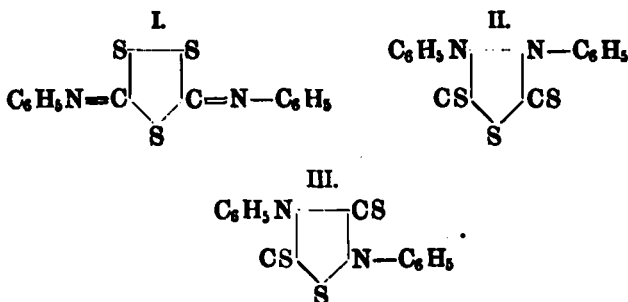


zuschreiben, mit Alkohol kochten. Sie erhielten so einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 152°, für welchen sie die Zusammensetzung

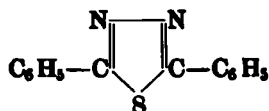


¹⁾ Diese Berichte IX, 1262.

ermittelten. Wir haben bei unserer Verbindung den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 156° beobachtet. Da aber die Zusammensetzung der beiden Producte die nämliche ist und die von Proskauer und Sell gegebene Beschreibung ihres Körpers genau auf den unsrigen passt, so hegen wir an der Identität beider keinen Zweifel. Für die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ sind besonders folgende drei Formeln ins Auge zu fassen:

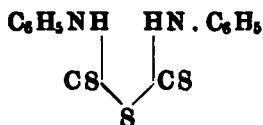


Proskauer und Sell haben nur die erste derselben discutirt; uns will es dagegen scheinen, als ob diese weniger in Betracht käme als die zweite oder dritte. Es ist eine ganze Reihe von Fällen bekannt, in welchen Verbindungen, die dem Sulfocarbanilid nahe stehen, durch Oxydation in Derivate eines aus Schwefel, zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Systems übergehen. Wir brauchen nur an den aus dem Thiobenzamid gewonnenen Körper zu erinnern, welchem v. Hofmann¹⁾ die Constitution



zuschreibt, sowie an die von Hector²⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf geschwefelte Harnstoffe hergestellten Verbindungen, die in ähnlicher Weise formulirt worden sind.

Die zweite der oben aufgestellten Formeln schliesst sich jener Auffassung an. Es wäre alsdann die Bildung eines Zwischenproductes



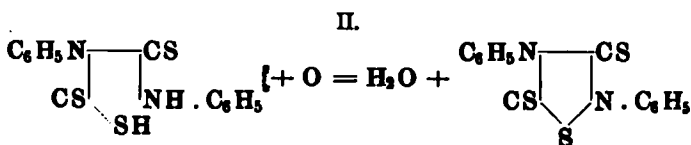
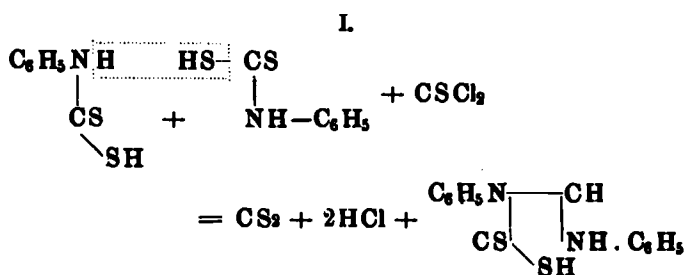
anzunehmen, welches unter Verlust zweier Wasserstoffatome in die

¹⁾ Diese Berichte II, 646.

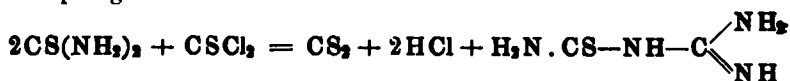
²⁾ Diese Berichte XXII, 1176; XXIII, 357; Chem.-Ztg. 1891, 884.

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ übergehen würde. Ein solches Sulfanhydrid der Phenylthiocarbaminsäure ist vor Kurzem von Losanitsch¹⁾ dargestellt worden. Besitzt diese Substanz in der That die Formel, welche ihr der Entdecker zuschreibt und gelingt es dieselbe in unsere Verbindung überzuführen, so wäre die Frage nach der Constitution der letzteren gelöst.

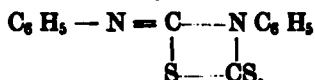
Vorläufig jedoch ist auch die dritte Formel nicht von der Hand zu weisen, zumal sich mit dieser die Bildung von Diphenylharnstoff, welche Proskauer und Sell bei der Behandlung mit alkalischem Bleihydroxyd constatirt haben, am besten erklärt. Man müsste das Entstehen des Körpers $C_{14}H_{10}N_2S_3$ als in zwei Phasen verlaufend sich vorstellen.



Mit der ersten Reactionsphase könnte man die von Rathge²⁾ beobachtete Bildung von Thiodicyandiamidin aus Sulfoharnstoff und Thiophosgen in Parallele stellen:



Thiocarbonylthiocarbamilid



Der fein zerriebene und vorher bei 100° im Luftbade getrocknete Diphenylsulfoharnstoff wurde in einem kleinen Kölbchen in wasserfreiem Aether suspendirt, und die Masse unter fortwährendem Um-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3023.

²⁾ Diese Berichte XI. 962.

schütteln nach und nach mit einer Mischung von Thiophosgen¹⁾ und Aether im Ueberschuss versetzt. Obwohl eine schwache Wärmeentwicklung beobachtet wurde (ein hineingehaltenes Thermometer stieg um etwa 10°), so machte sich sonst kein Zeichen einer Einwirkung bemerkbar. Die Masse hatte sich scheinbar gar nicht verändert, nur dass sie bei einigem Stehen zusammenbackte. Der Inhalt des Kolbens wurde sofort in eine flache Schale gegossen, der grösste Theil des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, und dann die ganze Masse zur Entfernung des überschüssigen Thiophosgens auf eine Thonplatte gestrichen. So getrocknet bildet das Product eine gelbe, zum Theil krystallinische Masse, welche in heissem verdünntem Alkohol gelöst wurde. Dabei schmolz der Körper unter demselben und setzte sich bei einem Mangel an Alkohol als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel am Boden des Gefässes ab.

Beim Erkalten des Lösungsmittels schieden sich gelbe Nadeln ab, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren als rein erwiesen und dann den Schmelzpunkt 78/79° zeigten. (Die Ausbeute betrug etwa 15 pCt. der Theorie.)

Das so gewonnene Product wurde im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und darauf der Analyse unterworfen.

- I. 0.2232 g Substanz gaben 0.5100 g Kohlensäure, 0.0831 g Wasser.
 II. 0.2436 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck.
 III. 0.2280 g Substanz gaben 21.4 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.
 IV. 0.4676 g Substanz gaben 0.8071 g BaSO₄.

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₂	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 62.22	62.32	—	—	— pCt.
H 3.70	4.13	—	—	— „
N 10.38	—	10.2	10.65	— „
S 23.70	—	—	—	23.6 „

Der neue Körper bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 78/79°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Löslich mit gelber Farbe in kalter concentrirter Schwefelsäure; daraus durch Wasser unverändert fällbar. Löslich in heissem Eisessig, Chloroform,

¹⁾ Das für die folgenden Versuche erforderliche Thiophosgen wurde von der Firma Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Ein Theil der Flüssigkeit, welcher während des Sommers mehrere Wochen unberührt geblieben war, zeigte die von Rathke am Thiophosgen beobachtete Polymerationserscheinung. (Schöne, grosse, schwach gelb gefärbte Krystalle.)

Methylalkohol und Aceton, aus dem er in besonders schönen Nadeln krystallisirt. Bei längerem Stehen am Licht bräunt sich der Körper ein wenig.

Verhalten des Productes gegen Anilin.

Die Substanz wurde etwa eine Stunde mit Anilin am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde in eine Schale gegossen und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation des überschüssigen Anilins versetzt. Die sich dabei ausscheidende Krystallmasse, zum grössten Theile aus salzsaurem Anilin bestehend, wurde auf ein Filter gebracht und wiederholt mit mässig warmem Wasser gewaschen. Der Filtrerrückstand, eine voluminöse, weisse Masse, wurde auf einer Thonplatte getrocknet und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so perlmutterglänzende Blättchen von Schmp. 149°.

Die Vermuthung, dass hier Diphenylsulfoharnstoff vorlag, bestätigte sich durch die Elementaranalyse. Die Reaction war also in folgendem Sinne verlaufen:

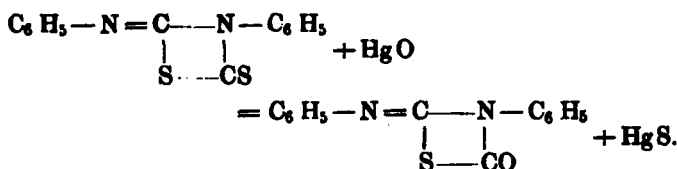


Das von Will gefundene Carbonylthiocarbanilid gelbt übrigens unter gleichen Bedingungen in Diphenylsulfoharnstoff und Carbanilid über.

Entschwefelung des Thiocarbonylthiocarbanilids.

Der Körper wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat Schwärzung ein. Nach etwa vierstündigem Digeriren wurde die Lösung heiss von dem gebildeten Schwefelquecksilber abfiltrirt. Nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches erst nach 24stündigem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde auf Thon gestrichen und dann in heissem, verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirten glänzende Prismen vom Schmp. 84° aus. Durch Erhitzen derselben mit metallischem Natrium und Prüfung des wässrigen Auszuges der Schmelze konnte kein Schwefel nachgewiesen werden (der Schwefel entweicht im Kohlenoxysulfid), dagegen nach Oxydation der Substanz mit Salpetersäure im Einschlussrohr. Durch den Schmelzpunkt sowohl, als durch die Elementaranalyse erwies sich der Körper identisch mit dem von Will gefundenen Carbonylthiocarbanilid. (Will, Schmp. 87°.)

Die Reaction verlief also im Sinne der Gleichung:



Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates führte zu folgenden Werthen:

0.1935 g Substanz gaben 0.4669 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}$	Gefunden
C	66.14	65.77 pCt.
H	3.93	4.28 „

Verhalten des Körpers gegen Alkalien und Mineralsäuren.

Das Thiocarbonylthiocarbanilid ändert sich beim Kochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure nicht, auch längeres Erhitzen mit verdünnter Natronlauge greift den Körper kaum an, obwohl dabei ein schwacher Phenylsenfölgeruch auftritt. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge dagegen zerfällt die Verbindung leicht in Anilin, Phenylsenföl, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

In einem kleinen Siedekolben, dessen Hals durch einen Kork verschlossen war, und dessen Abflussrohr in ein mit Salzsäure gefülltes Reagenzglas führte, wurden $1\frac{1}{2}$ g der Substanz mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1.4 erhitzt. Anfangs war keine Einwirkung bemerkbar, die Krystalle schmolzen in der Flüssigkeit; bei stärker werdender Concentration aber begannen sich weissliche Nebel auf der Oberfläche der Salzsäure zu bilden, und zugleich rannen Oeltröpfchen im Abflussrohr herab. Nach kurzer Zeit war die Reaction beendet. Beim Erkalten des Kolbens erstarrte der Inhalt zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die im Reagenzglase befindlichen Oeltropfen wurden durch Ausschütteln mit Aether von der salzsauren Lösung getrennt. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel erwies sich als Phenylsenföl theils durch den Geruch, theils durch die Bildung von Sulfo-carbanilid beim Zusammenbringen mit Anilin (Schmp. 149°).

Die salzsaure Lösung hinterliess beim Verdampfen einen festen Rückstand, aus dem mit Natronlauge ein Oel abgeschieden werden konnte. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und charakterisirte sich nach dem Verdunsten desselben durch die Prüfung mit Chlorkalklösung als Anilin.

Die Substanz wurde ferner im Einschlussrohr zwei Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Dabei hatte der Körper gar keine Veränderung erlitten. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 130° öffnete sich das Rohr unter schwachem Druck, und es entwichen geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Nach einstündigem Erhitzen dagegen auf 160° war eine vollständige Zersetzung des Materials eingetreten. Als gasförmiges Product fand sich Schwefelwasserstoff und in der Lösung salzsaures Anilin.

Verbindung, $C_{14}H_{10}N_2S_3$.

Erwärmt man eine Suspension von Diphenylsulfoharnstoff und Benzol auf Zusatz von Thiophosgen in einer offenen Schale auf dem Wasserbade, so tritt bald unter Salzsäureentwicklung Lösung ein, und es resultirt ein zähflüssiges, schweres Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dampft man das Benzol bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade ab und nimmt den Rückstand in heissem absolutem Alkohol auf, so geht ein Theil in Lösung, während ein schwer löslicher Theil zurückbleibt. Der letztere wurde wiederholt aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 156°.

Der Körper bildet schöne, tief gelb gefärbte Nadeln, die sich nur schwierig in absolutem Alkohol lösen, unlöslich in Wasser sind, da gegen leichter löslich in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und warmem Eisessig, aus dem er beim Erkalten, wie beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt. Ebenso löst er sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und ist aus der Lösung durch Wasser unverändert fällbar. Der zur Analyse verwendete Theil der Substanz wurde im Luftbade bei etwa 120° getrocknet.

- I. 0.2246 g Substanz gaben 0.4545 g Kohlensäure und 0.0740 g Wasser.
 II. 0.2217 g Substanz gaben 0.4490 g Kohlensäure und 0.0714 g Wasser.
 III. 0.2342 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 12° und 766 mm.
 IV. 0.5449 g Substanz gaben 1.2393 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_3$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	55.62	55.16	55.21	—	—	pCt.
H	3.31	3.65	3.56	—	—	„
N	9.27	—	—	9.9	—	„
S	31.78	—	—	—	31.23	„

Der bei der Darstellung dieses Productes entstandene leichter lösliche Theil wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bestand, wie der Schmelzpunkt (78°) zeigte, aus geringen Mengen von Thiocarbonylthiocarbanilid.

Die Mutterlaugen von letzterem wurden vereinigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der so erhaltene Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Die filtrirte wässrige Lösung wurde wiederum ausgetrocknet. Dabei hinterblieb eine weisse Masse, welche durch wenige Tropfen kalten absoluten Alkohols in Lösung ging. Aus derselben schied sich auf Zusatz von Aether ein weisses Krystallpulver ab, welches durch wiederholtes Lösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt werden konnte und dann unter Zersetzung bei 245° schmolz. Es erwies sich als chlorhaltig und schwefelfrei. Die Substanz löste sich ausserordentlich leicht in heissem Wasser. Aus dieser Lösung liess sich auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, feste Base abscheiden, welche, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne, glänzende Prismen darstellte, die bei 147° schmolzen. Die aus den Eigenschaften dieser Verbindung, sowie aus denen ihres Chlorhydrats hergeleitete Vermuthung, dass in ihr Triphenylguanidin vorlag, fand durch die Elementaranalyse ihre Bestätigung.

- I. 0.2091 g Substanz gaben 0.6061 g Kohlensäure und 0.1183 g Wasser.
 II. 0,2335 g Substanz entwickelten 30.6 ccm Stickstoffgas bei 21° und 752 mm Druck.

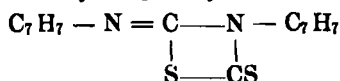
	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	79.44	79.05	— pCt.
H	5.92	6.26	— „
N	14.63	—	14.84 „

Versuche mit dem Körper vom Schmp. 156° .

Die alkoholische Lösung der Substanz wurde mit frischgefälltem Quecksilberoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die Bildung von Schwefelquecksilber trat nur langsam ein. Das Filtrat von letzterem schied beim Erkalten einen Theil unveränderten Ausgangsmaterials ab, von welchem die Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur blieb eine fast farblose, ölige Masse zurück, welche durch keins der üblichen Mittel krystallisirt erhalten werden konnte.

Nach längerem Kochen mit Anilin unter Rückfluss wurde der Körper unverändert vorgefunden. Ebenso wirkte ein zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gar nicht ein.

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Product kaum angegriffen dagegen leicht und vollständig zersetzt durch concentrirte Kalilauge. Die Anordnung des Versuches ist dieselbe wie beim Thiocarbonylharnstoff. Die resultirenden Producte sind wie bei diesem: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Phenylsenföl.

Thiocarbonyldi-*p*-tolylthioharnstoff,

Die Darstellung desselben ist im wesentlichen die gleiche wie beim Phenylkörper.

Trockener Di-*p*-tolylthioharnstoff (Schmp. 172°) wurde in wasserfreiem Aether suspendirt, mit einer Mischung von Chlorkohlensulfid und Aether versetzt und nach häufigem Umschütteln etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Auch hier hatte sich die Masse scheinbar gar nicht verändert. Sie wurde auf ein Filter gegossen und mit Aether mehrmals ausgewaschen. Die gelbbraune ätherische Lösung, welche fast ganz frei von verharzter Substanz war, hinterlies beim Abdunsten des Aethers feine, lange, gelblich gefärbte Nadeln, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren als ganz rein erwiesen und dann den Schmp. 109° hatten. Die Ausbeute betrug etwa 10 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

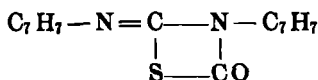
Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. In Wasser ist er unlöslich. Er zeichnet sich wie die beiden vorigen durch ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Bei seiner Darstellung trat stets ein intensiver Anisgeruch auf.

I. 0.2193 g Substanz gaben 0.5191 g Kohlensäure und 0.0999 g Wasser.

II. 0.3562 g Substanz gaben 0.5497 g Baryumsulfat.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	64.33	64.52	— pCt.
H	4.69	5.06	— „
S	21.47	—	21.17 „

Der Körper lässt sich wie der analoge der Phenylreihe durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd leicht entschwefeln. Die vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Bei hinreichender Concentration und Zusatz eines Tropfens Wasser schieden sich feine Nadelchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 112° zeigten. Sie stellen den sauerstoffhaltigen Körper der Tolyreihe dar,



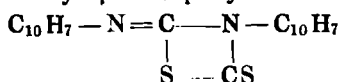
sind also mit dem von Will gefundenen Carbonylditolylthioharnstoff (Will, Schmp. 116°) identisch.

Bei längerem Kochen mit Anilin unter Rückfluss und nach der Neutralisation mit Salzsäure, hinterbleibt eine zähe, ölige Substanz,

welche erst mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins, dann mit absolutem Alkohol behandelt wurde. Erst nach längerem Stehen im Vacuum und Reiben mit Aether erstarrte der Rückstand zum Theil. Aus der Krystallmasse liessen sich zwei Producte isoliren:

1. Ein leichter löslicher Theil, bestehend aus Blättchen vom Schmp. 147/48°, Sulfocarbanilid (Schmp. 149°).
2. Ein schwerer löslicher Theil vom Schmp. 164—167°, der den Ditolythioharnstoff darstellt (Schmp. 172°).

Thiocarbonyl- β -dinaphtylthioharnstoff,



Der ganz trockene und fein gepulverte β -Dinaphtylsulfobarnstoff (Schmp. 197°) wurde in Benzol suspendirt, mit einer Mischung von Thiophosgen und Benzol versetzt und eine Zeit lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa halbstündigem Sieden war eine vollständige Lösung des Harnstoffs eingetreten, und die Flüssigkeit hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen. Die von dem geringen harzigen Rückstande abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten eine gelbe, flockige Krystallmasse ab. Mehrmals aus heissem Benzol krystallisirt, schmolz das Product unter Gasentwicklung bei 152° und hinterliess einen Rückstand, welcher erst bei 224° schmolz. Unter dem Mikroskop erwies sich die Verbindung als ein Aggregat von sternförmig gruppirten Nadelchen.

Der Körper löst sich ziemlich schwer in heissem Benzol und Alkohol, ist indessen leichter löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig.

Die Analysensubstanz wurde im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2372 g Substanz gaben 0.6229 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$	Gefunden
C 71.35	71.63 pCt.
H 3.78	4.13 »

Carbonylphenyl-*p*-tolylthioharnstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}$.

Gut getrockneter Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff (Schmp. 141°, erhalten durch Vereinigung von *p*-Toluidin und Phenylsenföhl) wurde in Toluol suspendirt und dann mit der berechneten Menge einer Lösung von Phosgen in Toluol übergossen. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaction ein. Es entwichen grosse Mengen von Salzsäuregas, und allmählich löste sich der Harnstoff zu einem schweren Oel, welches auf Zusatz einer weiteren Menge von Toluol in Lösung ging. Nachdem die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, wurde der

Kolbeninhalt in eine flache Schale gegossen, und das Toluol dem Verdunsten an freier Luft überlassen. Nach eintägigem Stehen waren am Rande des Gefässes Krystalle efflorescirt, welche durch Abkratzen mechanisch von der am Boden befindlichen Masse getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei 89° unter Kohlenoxysulfidentwicklung und bildet feine, glänzende, weisse Nadeln. Dieselben sind löslich in heissem Alkohol, Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure, ferner in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Der zur Analyse verwendete Theil des Körpers wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2143 g Substanz gaben 0.5242 g Kohlensäure und 0.5884 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2SO$		Gefunden
C	67.16	66.68 pCt.
H	4.47	4.57 »

Die bei der Darstellung des eben beschriebenen Körpers entstandene harzige Masse wurde nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe zum grössten Theil fest. Durch Aufstreichen auf Thon von dem anhaftenden Harz befreit und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, stellt das Product feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 218° dar, welche sich als frei von Chlor und Schwefel erwiesen. Sie bestehen aus Phenyl-*p*-tolylharnstoff.

Carbonylphenyl- β -naphthylthioharnstoff, $C_{18}H_{12}N_2SO$.

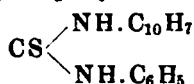
Das scharf getrocknete und fein zerriebene Ausgangsmaterial (siehe unten Phenyl- β -naphthylthioharnstoff, Schmp. 165°) wurde in Toluol suspendirt und mit Phosgenlösung versetzt. Dabei zeigte sich keine merkliche Einwirkung. Die Reaction wurde eingeleitet durch gutes Umschütteln und schwaches Anwärmen auf dem Wasserbade. Alsbald trat eine reichliche Salzsäureentwicklung ein und zugleich die Abscheidung eines klaren Oeles am Boden des Kolbens. Das Product wurde in eine flache Schale gegossen, und das Toluol auf dem Wasserbade verdampft. Im Rückstande blieb eine weisse, krystallinische Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 117° zeigte und dann aus feinen weissen Nadeln bestand. Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser. Die Analysesubstanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1995 g Substanz gaben 0.5198 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2SO$		Gefunden
C	71.05	71.02 pCt.
H	3.94	4.30 »

Der für diesen Versuch erforderliche

Phenyl- β -naphthylthioharnstoff,



wurde durch Vereinigung von Phenylsenföhl mit β -Naphthylamin dargestellt.

Die so erhaltene Verbindung bildet weisse, stark glänzende, bei 165° schmelzende Blättchen, welche löslich sind in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig.

Der zur Analyse verwendete Theil der Verbindung wurde bei 100° im Luftbade getrocknet.

0.2352 g Substanz gaben 0.6322 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden
C	73.38	73.29 pCt.
H	5.03	5.27 „

209. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem Homolka¹⁾ im Cantharidin das innere Anhydrid einer Ketonsäure erkannt und unter anderem das Ketoxim desselben erhalten hatte, lag es nahe, die Einwirkung des Phenylhydrazins zu studiren und ist dieses auch durch Anderlini²⁾ geschehen. Vor etwa Jahresfrist hatte auch ich, da mir beim Verfolgen der diesbezüglichen Literatur die letzterwähnte Arbeit anfänglich entgangen war, Versuche in dieser Richtung unternommen und war zu Resultaten gelangt, welche theilweise mit denen Anderlini's übereinstimmten. Da dieser eine Weiterführung seiner Untersuchung in Aussicht genommen hatte, nähere Mittheilungen über seine Absichten aber ablehnte, so war ich genöthigt, meine Arbeit zu unterbrechen, bis eine neue Publication Anderlini's³⁾ mir die Gewissheit gab, dass

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1082.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 485.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1993.