

Röhre heraus und die anderen nach 15, 45 und 95 Minuten. Die quantitative Bestimmung der Aepfelsäure und Fumarsäure zeigte, dass sich folgende Mengen der beiden Säuren gebildet hatten.

In Nr. 1	10 pCt.	Fumarsäure	und	höchstens	1.0 pCt.	Aepfelsäure,
»	»	2 17	»	»	»	3.3 »
»	»	3 26	»	»	»	4 »
»	»	4 41	»	»	»	6 »

Somit halte ich es für bewiesen, dass Aepfelsäure secundär aus Fumarsäure entsteht. Denn würde zuerst Aepfelsäure entstehen, so müsste (nach dem Gesetz des chemischen Gleichgewichts) die Bildung von wenigstens 6 pCt. Aepfelsäure dem Anfange der Bildung der Fumarsäure vorangehen. Es ist auch nicht nöthig, eine katalytische Wirkung der Aepfelsäure anzunehmen. Ich halte mich zu der Meinung berechtigt, dass Maleïnsäure sich in der Hitze ohne intermediäre Producte in Fumarsäure zu verwandeln vermag. Die Bildung der Aepfelsäure und des Maleïnsäureanhydrids ist eine secundäre resp. gleichzeitig verlaufende Nebenreaction.

Was die mir wunderbar vorgekommene Behauptung Skraup's betrifft, nämlich dass bei 180° Aepfelsäure neben Maleïnsäureanhydrid bestehen könne, so habe ich mich wieder überzeugt, dass nach zwei-stündigem Erhitzen der trockenen Maleïnsäure bis 180—190° keine Aepfelsäure zu finden ist. Z. B. bei einem Versuche mit 1.0 g Maleïnsäure habe ich nur 0.002 g lösliches Kupfersalz erhalten, das nicht amorph, sondern krystallinisch aussah.

Chemisches Laboratorium der Universität O d e s s a, 2./14. Mai 1894

256. Hugo Eckenroth und Karl Kock: Zur Kenntniss des thiokohlensauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingeg. am 18. Mai.)

Wie Kempf¹⁾ und W. Hentschel²⁾ gezeigt haben, erhält man durch Einwirkung von Phosgengas auf Phenol und Phenolnatrium den kohlensauren Diphenylester. Ersetzt man bei diesem Körper den Ketonsauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zu dem entsprechenden Thiokohlensäurediphenylester. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium.

Das Diphenylthiocarbonat ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden; Henry Bergreen³⁾ führt in einer kurzen Notiz an, dass

¹⁾ Diese Berichte 2, 632. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2], 27, 41.

³⁾ Diese Berichte 20, 1965.

er durch Einwirkung von Thiophosgen eine Reihe von neuen Verbindungen dargestellt hat, und unter anderem auch den Thiokohlensäurephenyläther. Weitere Mittheilungen darüber sind uns nicht bekannt.

I. Darstellung des Diphenylthiocarbonats.

Phenol wird in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und die Lösung mit der 4- bis 5fachen Menge destillirten Wassers verdünnt. Dann setzt man unter starkem Schütteln tropfenweise Thiophosgen zu, worauf sofort ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag erfolgt. Durch Absaugen und Auswaschen wird derselbe gereinigt, und aus Alkohol umkrystallisirt bildet er schöne, glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 106° (unc.).

Das Diphenylthiocarbonat ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton.

Es siedet nicht ganz unzersetzt bei ca. $336-340^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2S$.

Procente: C 67.82, H 4.34, S 13.91.

Gef. » » 67.49, 67.50, » 4.94, 4.76, » 13.52, 13.41.

Analog dem Diphenylcarbonat hat das Thiodiphenylcarbonat folgende Constitutionsformel



II. Einwirkung von Brom: *s*-Dibromdiphenylthiocarbonat.

3 g Diphenylthiocarbonat werden mit ca. 2 g Brom und einigen ccm Wasser in eine Röhre eingeschlossen und dieselbe 3 bis 4 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten resultirt eine gelblichweisse Krystallmasse, welche in kochendem Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung krystallisiren weisse, seidenglänzende Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, einen constanten Schmelzpunkt von 177° C. (unc.) zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O_2SBr_2$.

Procente: Br 41.23.

Gef. » » 41.73, 41.0.

Das Dibromdiphenylthiocarbonat ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Verseifen mit Natronlauge erhält man das bei 64° C. schmelzende *p*-Monobromphenol.

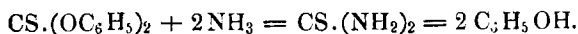
III. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen.

Analog dem Diphenylcarbonat, welches bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen¹⁾ Harnstoff und zusammengesetzte Harnstoffe bildet, erhält man mit Diphenylthiocarbonat Thioharnstoffe und

¹⁾ Diese Berichte 18, 516.

zusammengesetzte Thioharnstoffe. Es wurden dargestellt: Thioharnstoff, Thiocarbanilid, *o*- und *p*-Ditolylthioharnstoff und α - und β -Dinaphtylthioharnstoff.

Die Reaction verläuft stets nach der Formel:



IV. Einwirkung von Natriumäthylat.

Lässt man auf Diphenylcarbonat Natriumphenylat, Natronhydrat oder Natriumäthylat einwirken, so erhält man salicylsaures Natron und Phenolther, Phenol oder Phenetol¹⁾. Wir versuchten auf diesem Wege zu der analogen Thiosalicylsure zu gelangen und destillirten zu diesem Zwecke moleculare Mengen Diphenylthiocarbonat und Natriumäthylat im Wasserstoffstrome.

Beim Einbringen von Natriumäthylat in die Diphenylthiocarbonat enthaltene Retorte tritt sofort Reaction ein, unter starkem Erwärmen und Flüssigwerden des Inhaltes. Bei 80—120^o C. destillirte eine gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit über von höchst intensivem, unangenehmem Geruch. Der Retortenruckstand bestand aus einer schwach violetten, festen Masse.

Die Untersuchung des Destillates ergab reines Aethylsulfid, der Retortenruckstand Phenolnatrium. Demnach ist ein gänzlicher Zerfall des Diphenylthiocarbonates eingetreten unter Bildung von Aethylsulfid, Phenolnatrium und Kohlensäure, statt der zu erwartenden Thiosalicylsure resp. deren Natronsalz.

V. Einwirkung von phenylirten Thioharnstoffen.

Wie der Eine²⁾ von uns gezeigt hat, entsteht durch Einwirkung von Carbanilid auf Diphenylcarbonat der phenylcarbaminsure Phenylester, es war deshalb zu erwarten, dass bei der analogen Thioverbindung und Anwendung von Thiocarbanilid der Thiocarbaminsureester sich bildet. Bringt man moleculare Mengen von Diphenylthiocarbonat und Thiocarbanilid in ein Fractionirkolbchen und erhitzt, so destillirt bei 190—200^o C. eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit über von intensivem Senfolgeruch. Die Flüssigkeit wurde ungefähr zwei Monate sich selbst überlassen, worauf sich weisse Krystalle abschieden, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 147^o C. zeigten.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₁NSO.

Procente: C 68.12, H 4.80, N 6.11, S 13.97.

Gef. » » 67.80, » 5.22, » 6.43, » 13.32.

Es hatte sich demnach Phenylthiocarbaminsurephenylester gebildet, und zwar, wie vorauszusehen, wieder in zwei Phasen,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 27, 39, 44.

²⁾ Diese Berichte 18. 516.

indem sich bei der Destillation beider Componenten Phenylsenföl und Phenol abspaltete und diese beiden Körper erst nach längerer Berührung sich zu dem resultirenden Ester vereinigten.

Einwirkung von *p*-Ditolylothioharnstoff.

Ausführung wie oben; wir erhielten bei 180 — 250° C. ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Destillat von intensivem Senfölguch. Eine Krystallisation des Destillates trat selbst bei mehrmonatlichem Stehenlassen nicht ein; eine versuchte Condensation mit Aluminiumchlorid gelang ebenfalls nicht.

Zur Isolirung des *p*-Tolylsenföles wurde ein Theil des Destillates mit Wasserdampf behandelt; es gingen Oeltröpfchen über, welche beim Erkalten zu weissen Krystallen erstarrten. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und zeigten den bekannten Schmelzpunkt von 26° C. des *p*-Tolylsenföles. Im Destillationsrückstand konnte Phenol nachgewiesen werden. Die oben beschriebene Reaction ist demnach nur in erster Phase eingetreten, indem die Bildung des zu erwartenden *p*-Tolylothiocarbaminsäurephenylesters ausblieb.

Analoge Versuche mit *o*-Ditolylothioharnstoff ergaben entsprechende Resultate.

Die Entschwefelung des Diphenylthiocarbonats.

Versuche mit frisch geglühtem Kupferoxyd die Entschwefelung zu erreichen, hatten keinen Erfolg, dagegen gelang dieselbe in prompter Weise mit Quecksilberoxyd. Die Ausführung geschah in der Weise, dass kleine Mengen Quecksilberoxyd in geschmolzenes Diphenylthiocarbonat eingetragen wurden. Es trat sofort Schwärzung des Quecksilbers ein und wurde dann die erkaltete Masse mit absolutem Alkohol digerirt. Durch Auskrystallisiren und mehrmaliges Reinigen resultirten weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 78° C.

Es hatte sich demnach, wie erwartet, das Diphenylcarbonat gebildet.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, weitere Untersuchungen über den thiokohlensauren Diphenylester auszuführen und werden uns vorbehalten, darüber in einer zweiten Mittheilung zu berichten.