

Eine genauere Untersuchung (Ueberführung in Benzylidenanilin oder dergl.) wird wohl die sichere Entscheidung bringen.

Bei dieser Arbeit liess mir Hr. Dr. Berlé seine werthvolle, ebenso verständnissvolle wie geschickte Hülfe mit unermüdlicher Hingebung angedeihen; ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

294. M. Jaffé: Ueber das Benzidinsenföl.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus der Klasse der Disenföle wurden zuerst durch Billeter¹⁾ verschiedene Körper näher untersucht. Er erhielt solche zunächst durch Einwirkung von Salzsäure auf Harnstoffe vom Typus $C_6 H_3 X \begin{matrix} NH CS NH X \\ < \\ NH CS NH X \end{matrix}$, welche durch Addition zweier Moleküle eines einfachen Senföls an Diamine entstehen (wie schon vor ihm Lussy²⁾); später durch Anwendung der Rathke'schen Reaction, d. h. durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diamine.

Die Ausbeute war sehr gering; am schlechtesten bei den *o*-Diaminen.

Das vom Benzidin derivirende Disenföl wurde schon früh, aber bisher ohne Resultat darzustellen versucht, zuerst von Strakosch³⁾ aus Diphenylensulfoharnstoff mittels Salzsäure und Phosphorsäureanhydrid.

Später hoffte auch Fues⁴⁾ dasselbe zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin, indem er die Bedingungen der Reaction auf das Mannigfachste variirte; jedoch ohne Erfolg.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin erhielt ich das erwartete Senföl beim Erhitzen unter Druck.⁵⁾

Am besten digerirt man trockenes Benzidin (13 g) mit einem geringen Ueberschuss von reinem Thiophosgen (8 g) bei 180° durch zwei Stunden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt die Hälfte der theoretischen.

Das aus Benzol umkrystallisirte Benzidindisensenföl besteht aus stark lichtbrechenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°; es ist

1) Billeter, diese Berichte 21, 102. 2) Lussy, diese Berichte 8, 669.

3) Strakosch, diese Berichte 5, 240.

4) Fues, Inaugural-Dissertation. Berlin 1885.

5) Jaffé, Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin und Aethylendiamin. Inaugural-Dissertation. Basel 1894.

in Benzol nur in der Wärme leicht, in Aether schwer löslich. Alkohol nimmt es gar nicht auf.

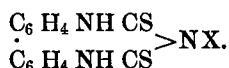
Analyse: Ber. für $\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$.

Procente: C 62.7, H 3.25, N 10.41, S 23.9.

Gef. » » 62.7, » 3.62, » 10.4, » 23.8.

Bei der Einwirkung primärer Amine auf Benzidinsenföl entstehen, wie vorauszusehen, Gemenge aus Harnstoffen mit einem und mit zwei Molekülen der angewandten Base¹⁾. Die zweite Art Harnstoffe überwiegt bei Weitem, auch dann, wenn die gerade zur Bildung des einfachen Additionsproductes genügenden Mengenverhältnisse eingehalten werden.

Die mit einem Molekül Amin entstehenden Derivate enthalten keine freie Senfölggruppe NCS. Man muss daher die Formel derartiger Harnstoffe folgendermaassen annehmen:

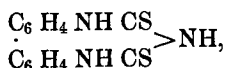


Die mit Ammoniak und primären Aminen erhaltenen Harnstoffe des Benzidinsenföls (einschliesslich der Derivate der Amidobenzoëssäuren) sind fast durchweg amorphe, sehr schwer lösliche Pulver, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Dagegen sind die mit secundären Aminen entstehenden Harnstoffe gut krystallisirbare Körper mit niedrigerem Schmelzpunkt.

Beide Gruppen zeigen in auffälliger Weise die Erscheinung, ihren Zustand in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse leicht zu verändern, wie dies bei den einzelnen Verbindungen näher angegeben ist. Dieses Verhalten beruht vielleicht auf Polymerisation. Eine Entscheidung darüber ist schwer zu treffen, weil die Unlöslichkeit der Körper die Bestimmung der Moleculargrösse meistens verhinderte.

Benzidinsenföl in Benzol gelöst verbindet sich beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak nur zum geringen Theil mit einem Molekül desselben. Der entstehende Körper ist



da die Formel $\text{NH}_2\text{CSNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$, wie schon im allgemeinen Theil erörtert, ausgeschlossen ist. Löslich in sehr viel heissem Benzol, beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen ausfallend, bei 300° noch ungeschmolzen.

¹⁾ Mit secundären Aminen entstehen nur die doppelten Additionsproducte wie aus der Formel der einfachen Additionsproducte der primären Amine leicht erklärlich ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S_2$.

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.5, 14.98.

Mittel: N 14.75.

Zum grössten Theil entsteht der doppelte Harnstoff. Rein ist derselbe leicht zu erhalten durch Erhitzen von Benzidinsenföl im Rohr auf 120° mit überschüssigem alkohol. Ammoniak. Der Körper löste sich nur in heissem Nitrobenzol.

Analyse: Ber. für $NH_2CSNH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHCSNH_2$.

Procente: N 18.5.

Gef. » » 18.3.

Diphenylendiisopropylthioharnstoff aus Benzidinsenföl und Isopropylamin in Benzollösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhältlich. Amorphes weisses Pulver; nur in viel heissem Eisessig löslich; bei 300° noch nicht schmelzbar.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4S_2$.

Procente: N 14.5.

Gef. » » 14.25.

Eine krystallinische Modification desselben Körpers bildete sich bei längerem Stehen der ursprünglichen filtrirten Benzollösung. Nadeln vom Schmp. 170° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4S_2$.

Procente: S 17.4.

Gef. » » 17.14.

Diphenylendiamyldithioharnstoff, aus Amylamin in Benzollösung gewonnen; unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol. Umkrystallisirbar aus Amylalkohol. Weisses kreideartiges Pulver. Bei 300° noch nicht schmelzbar.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{34}N_4S_2$.

Procente: S 14.5.

Gef. » » 14.4.

Aus der abfiltrirten Benzollösung krystallisirten beim Stehen geringe Mengen des

Diphenylenmonoamyldithioharnstoffs,

Schmp. 148° (unscharf).

Analyse: Ber. für $\begin{matrix} C_6H_4NHCS \\ C_6H_4NHCS \end{matrix} > N(C_5H_{11})$.

Procente: S 18.

Gef. » » 18.

Diphenylendi-*o*-tolyldithioharnstoff, aus *o*-Toluidin und Benzidinsenföl in Benzollösung. In grösseren Mengen Benzol löslich und aus der Lösung nur mittels Ligoïn gallertartig fällbar. Wird durch öfteres Erhitzen seiner Lösung ganz unlöslich. Unschmelzbar bei 300° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{26}N_4S_2$.

Procente: S 13.4.

Gef. » » 13.3.

Ganz ähnlich verhält sich der

Diphenylendiphenyldithioharnstoff.

Derselbe ist bereits von Schiff¹⁾ aus Phenylsenföl und Benzidin gewonnen worden und als ein so gut wie unlöslicher Körper beschrieben. Er existirt jedoch auch, wie erwähnt, in einer colloidalen, in Benzol löslichen Modification.

Mit Phenylhydrazin entsteht in grösster Menge das einfache Thiosemicarbazid. Aus Benzol umkrystallisirbar. Dünne schimmernde Blättchen. Schmp. 220—230° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_8H_4.NHCS.NC_6H_5$ ²⁾
 $C_8H_4.NHCS.NH$

Procente: N 14.85.

Gef. » » 15.

Das doppelte Semicarbazid wurde ebenfalls erhalten, durch Zugabe der Lösung des Senföls in Benzol unter Erwärmen zur Lösung des Phenylhydrazins. Ein fast unlösliches, unschmelzbares, kreideartiges Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{24}N_6S_2$.

Procente: S 13.1, N 17.2.

Gef. » » 12.7, » 17.2.

Diphenylentetraisobutyldithioharnstoff (unsymm.),



aus Senföl und Diisobutylamin beim Erwärmen in Benzollösung. Weisse Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 185°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{46}N_4S_2$.

Procente: S 12.1.

Gef. » » 11.8.

Diphenylentetraamylidithioharnstoff.

Weisse Nadeln, in Benzol und Alkohol leicht löslich. Schmp. 162°.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{54}N_4S_2$.

Procente: S 11.

Gef. » » 11.1.

Derselbe Harnstoff wurde auch in einer glatt bei 123° schmelzenden Modification erhalten.

¹⁾ Schiff, diese Berichte 11, 833.

²⁾ Dass Phenylhydrazin so leicht das einfache Additionsproduct bildet, ganz im Gegensatz zu den anderen secundären Aminen, erklärt sich aus der Anwesenheit einer freien NH_2 -Gruppe, welche, wie aus der obigen Formel ersichtlich, auf die zweite Senfölguppe einwirkt.

Diphenylendimethyldiphenyldithioharnstoff,
aus Senföl und Methylanilin. Aus Benzol nur durch Ligroin in
Krystallnadeln erhältlich.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{26}N_4S_2$.

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.4.

Diphenylendipiperidyldithioharnstoff.

Feine, weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 214—215°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{30}N_4S_2$.

Procente: N 11.78.

Gef. » » 12.79.

Auch dieser Harnstoff wird bei längerem Erhitzen in Benzol-
lösung unlöslich und unschmelzbar.

Berlin, Dr. Kuhn's chemisches Laboratorium.

Berichtigungen:

Jahrgang 27, Heft 9, S. 1302, Z. 12 v. u. und S. 1303, Z. 8 v. o. liess:

»156°« statt »186°«.

Jahrgang 27, Heft 9, S. 1303, Z. 10—11 v. o. sind die Analysenzahlen fol-
gendermaassen umzustellen:

C 80.70, H 6.4, N 8.18,

» 80.88, » 6.73, » 8.09.