

**629. Hugo Eckenroth und Karl Kock:**  
**Zur Kenntniss des thiokohlensauren Diphenylesters und seiner**  
**Homologen. II.**

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

(Eingegangen am 14. December.)

Zur weiteren<sup>1)</sup> Charakterisirung des Diphenylthiocarbonats wurde noch die Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe studirt. Einige Vorversuche zeigten, dass die Salpetersäure auf das Diphenylthiocarbonat in intensiver Weise einwirkte unter Entwicklung starker rother Dämpfe von Untersalpetersäure und unter Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Productes. Da die erhaltenen Nadeln keinen constanten Schmelzpunkt zeigten, wurden die Versuchsbedingungen mehrfach geändert und erhielten wir schliesslich schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 78<sup>0</sup> (unc.). Die Substanz zeigte sich sowohl schwefel- wie stickstofffrei.

Analyse: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 72.89, H 4.67.

Gef. » » 73.12, 73.07, » 5.40, 5.23.

Die Salpetersäure hatte demnach das Diphenylthiocarbonat nur entschweifelt unter Bildung des analogen Diphenylcarbonats.

Anschliessend an unsere Untersuchungen über den thiokohlensauren Diphenylester war es uns von Interesse, zu erfahren, ob die homologen Thioester ein ähnliches Verhalten zeigten. Dieselben wurden dargestellt durch Einwirkung von Thiophosgen auf die homologen Natronverbindungen des Phenols in wässriger Lösung.

I. *p*-Dikresylthiocarbonat.

5 g *p*-Kresol, welche in etwas Natronlauge und Wasser aufgelöst waren, wurden tropfenweise unter starkem Schütteln mit Thiophosgen versetzt. Es entstand ein gelblich gefärbter Niederschlag, welcher abgeseigt, ausgewaschen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 132<sup>0</sup> C. (unc.) ergab.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich, in Aether schon in der Kälte sehr leicht löslich und leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S.

Procente: C 69.76, H 5.42, S 12.40.

Gef. » » 69.25, 69.42, » 5.60, 5.76, » 12.13.

Analog dem Diphenylthiocarbonat hat das *p*-Dikresylthiocarbonat folgende Constitutionsformel: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O . CS . OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1368—1371.

## II. Dithymylthiocarbonat.

Dieser Körper wurde in analoger Weise dargestellt wie der vorhergehende, nur dass statt *p*-Kresol Thymol verwendet wurde. Der weissgraue Niederschlag krystallisirte aus Alkohol in weissen Blättchen aus. Mehrmals umkrystallisirt zeigten diese den constanten Schmp. 110° C. (unc.).

Der Körper ist in Benzin und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Aether sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{26}O_2S$ .

Procente: C 73.68, H 7.60, S 9.35.

Gef. » » 73.49, 73.61, » 7.93, 7.89, » 9.18.

Analog dem *p*-Dikresylthiocarbonat hat das Dithymylthiocarbonat folgende Constitutionsformel:  $C_{10}H_{13}O \cdot CS \cdot OC_{10}H_{13}$ .

## III. $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat.

Ungefähr 5 g  $\beta$ -Naphtol wurden in Natronlauge gelöst und die Lösung mit destillirtem Wasser stark verdünnt. Auf Zusatz von Thiophosgen entstand ein grün gefärbter Niederschlag, der bei weiterem Thiophosgenzusatz die mannichfachsten Farbenreactionen zeigte. Dieser sehr voluminös und stark ausfallende Niederschlag wurde rasch abgesogen, ausgewaschen und getrocknet, worauf er sich in Form eines röthlichen Pulvers darstellte. Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig vermögen nur geringe Antheile dieses Pulvers aufzulösen. Dagegen erwies sich Benzol als ein sehr gutes Lösungsmittel. Die Gesammtausbeute wurde daher mit kochendem Benzol behandelt und die Lösung filtrirt. Es krystallisirten schneeglänzende Blättchen aus vom Schmp. 212° C. (unc.).

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{24}O_2S$ .

Procente: C 76.37, H 4.24, S 9.69.

Gef. » » 76.22, 76.28, » 4.49, 4.55, » 9.23.

Nach Analogie des Dithymylthiocarbonats hat das  $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat folgende Constitutionsformel:  $H_{10}H_7O \cdot CS \cdot OC_{10}H_7$ .

## IV. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf das $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat.

Um die Analogie dieses Körpers mit dem Diphenylthiocarbonat klarzulegen, wurden einige Hauptreactionen, welche das Diphenylthiocarbonat charakterisiren, auch mit dem  $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat ausgeführt.

Bei der Einwirkung von Aminbasen auf den Naphtylester stellte es sich heraus, dass die Reactionen in völlig analoger Weise verlaufen wie beim Phenylester. Zum Beispiel wird bei Einwirkung von Anilin auf das  $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat Thiocarbanilid erhalten unter Regenerirung des  $\beta$ -Naphtols.

V. Dibrom- $\beta$ -dinaphtylthiocarbonat.

Zu 3 g  $\beta$ -Dinaphtylthiocarbonat wurden in einer Bombenröhre ca. 3 ccm Brom gefügt und zur Bindung der frei werdenden Bromwasserstoffsäure etwas Wasser zugesetzt. Das Gemenge wurde im Schiessofen 10 Stunden lang bei 150° C. erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt mit Wasser behandelt, abgezogen, ausgewaschen und getrocknet. Es resultirte ein schwach röthliches Pulver. Der Körper löst sich ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, Benzin und Benzol, am besten in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig krystallisirten mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 171° C. (unc.).

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{12}O_2SBr_2$ .

Procente: C 51.63, H 2.45, Br 32.78.

Gef. » » 51.14, » 2.60, » 32.89.

630. Eug. Bamberger: Ueber den *p*-Nitrodiazobenzolmethylester.

(Eingegangen am 13. December.)

[XV. Mittheilung über Diazokörper.]

In einer kürzlich erschienenen Publication hält Hantzsch<sup>1)</sup> an seinem Ausspruch fest, dass der v. Pechmann'sche *p*-Nitrodiazobenzolmethylester,  $NO_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot OCH_3$ , ein »Isodiazoester« sei. Ich habe in Folge dessen meine Versuche — obwohl ich keinen Augenblick an ihren Resultaten irre geworden war — abermals wiederholt und erkläre, dass ich meine früheren Behauptungen in vollem Umfange aufrecht erhalte. Bedauerlicher Weise muss ich meinen bisherigen Vorwürfen sogar noch neue hinzufügen.

Nach Hantzsch »verhält sich der Ester in alkoholischer Lösung gegen eine möglichst wenig freies Alkali enthaltende Lösung von Naphтолнatrium fast genau so, wie das *p*-Nitroisodiazo benzolnatrium unter gleichen Bedingungen etc.«. Als Antwort theile ich folgende Versuche<sup>2)</sup> mit, bei welchen die Kupplung des Esters in Folge der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2968.

<sup>2)</sup> Unter Alkohol ist käuflicher absoluter verstanden. » $\beta$ -Naphтолнatrium« bedeutet eine aus überschüssigem  $\beta$ -Naphтол und 10 procentiger, wässriger Lauge hergestellte Lösung. Das »alkohol.  $\beta$  Naphтолнatrium« wurde aus 1.5 g Naphтол und 10 ccm 4 procentigem alkoholischen Natron hergestellt. Angewandt wurde jedesmal etwa 0.03 g Substanz, gelöst in 3 ccm Alkohol. Unter Ester ist stets (1)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OCH_3$  (4) unter Na-Salz (1)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NNa \cdot NO$  (4) verstanden.