

mit schmutzig-grüner Farbe aufgenommen werden. Folgende Analysen beweisen, dass hier der Bisazofarbstoff vorliegt:

Analyse: Ber. für  $C_{22}N_4H_{14}Br_2O$ .

Procente: N 10.98, Br 31.37.

Gef. » » 11.08, » 31.20.

Die mitgetheilten Fälle zeigen, dass die Entstehung von Bisazofarbstoffen bei Kupplungen mit  $\alpha$ -Naphtol nur in alkalischer Lösung beobachtet werden konnte, hier aber eine sehr häufig auftretende Erscheinung ist.

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

### 390. H. G. Söderbaum: Ueber einige von Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyclische Basen.

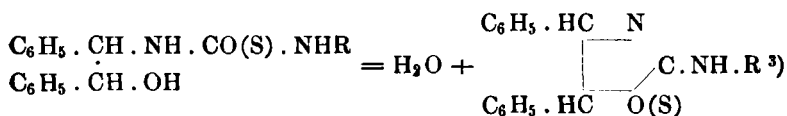
(Eingegangen am 27. Juli.)

Das Diphenyloxäthylamin,  $HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$ , ist zuerst von H. Goldschmidt und N. Polonowska<sup>1)</sup> dargestellt worden, die es durch Reduction des Benzoinoxims mittels Natriumamalgam in alkoholischer Eisessiglösung erhielten.

Seit einiger Zeit mit dem Studium derjenigen Körper beschäftigt, welche aus den den Atomcomplex  $HO \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot CO(S) \cdot NHR$  enthaltenden Verbindungen durch Wasser- bzw. Schwefelwasserstoff-Abspaltung entstehen, habe ich u. A. über Derivate der eben genannten Base einige Beobachtungen gemacht, die hier kurz mitgetheilt werden mögen<sup>2)</sup>.

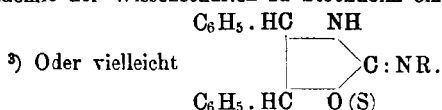
Die beim Behandeln des Diphenyloxäthylamins mit Isocyanaten bzw. Senfölen gebildeten Harnstoff- bzw. Schwefelharnstoffderivate lassen sich in der That — wenigstens in der Mehrzahl der Fälle — ohne allzu grosse Schwierigkeit in Condensationsproducte überführen, die ihrer Bildungsweise sowie ihren Eigenschaften nach als Abkömmlinge eines fünfgliedrigen, gemischten Kernes aufzufassen sind.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

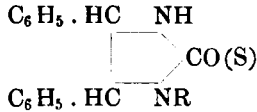


<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 492.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Mittheilung ist am 12. Juni d. J. an die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingereicht worden.

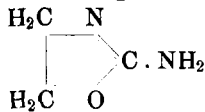


Die a priori ebenfalls denkbare Constitutionsformel



könnte zwar auch in Betracht gezogen werden, wird aber durch das gesammte Verhalten der neuen Verbindungen weniger wahrscheinlich gemacht. Dieselben besitzen ausgeprägten basischen Charakter; sie bilden mit Säuren Salze, die durch Wasser nicht zerlegt werden, und geben mit Platinchlorid krystallisirende, meistens schwerlösliche Chloroplatinat<sup>1)</sup>. Besonders deutlich treten die basischen Eigenschaften hervor, wenn das an Stickstoff gebundene Radical aliphatisch ist. In diesem Falle werden die Verbindungen nicht nur von Mineralsäuren, sondern sogar von verdünnter Essigsäure unschwer aufgenommen. In Alkalien sind sie ohne Ausnahme ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt nicht auffallend hoch, in den bis jetzt untersuchten Fällen zwischen 136 und 163°. Ueberhaupt zeigen die Basen eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit den sogenannten Amidobenzoxazolen<sup>2)</sup> bzw. Amidobenzthiazolen<sup>3)</sup>, während sie von den isomeren hochschmelzenden  $\beta$ -Oximidazolen<sup>4)</sup> gänzlich verschieden sind.

Demgemäss mögen sie im Folgenden als Derivate der Verbindung

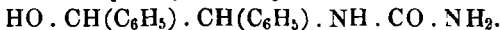


(= Gabriel's Aethylenpseudoharnstoff, diese Berichte 22, 1151) aufgefasst und als substituirte Dihydroazoxole bzw. -azthiole<sup>5)</sup> bezeichnet werden.

Die Condensation der Harnstoffe wurde nach zwei verschiedenen Methoden bewirkt: erstens durch Erhitzen mit mässig starker Salzsäure (Wasserabspaltung), zweitens durch Kochen mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung (Abspaltung von Schwefelwasserstoff).

I. R = H.

Diphenyloxäthylharnstoff,



Aus salzsaurem Diphenyloxäthylamin und Kaliumcyanat in wässriger Lösung dargestellt. Die Reaction wurde durch gelinde Erwärmung

<sup>1)</sup> Die Chloroaurate stellen in der Regel ölige Niederschläge dar.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Bendix, diese Berichte 11, 2264.

<sup>3)</sup> Hofmann, diese Berichte 12, 1129; 13, 11; 20, 1796.

<sup>4)</sup> Vergl. Rudolph, diese Berichte 12, 1296; Hartmann, ebend. 23, 1047; Lellmann, Würthner, Ann. d. Chem. 221, 9; 228, 221; Billeter, Steiner, diese Berichte 20, 231 u. A. m.

<sup>5)</sup> Vergl. O. Widman: Zur Nomenclatur stickstoffhaltiger Kerne. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 211.

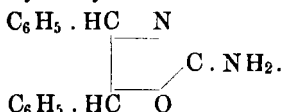
beschleunigt. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Aceton und heissem Alkohol. Flache, stern- oder kugelförmig gruppierte Krystalle von rectangulärem Umriss (aus Alkohol). Schmilzt bei 215° unter starker Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 70.31, H 6.35, N 10.94.

Gef. » » 70.34, » 6.61, » 11.13.

4.5-Diphenyldihydro-2-amino-1.3-azoxol,



Der soeben beschriebene Harnstoff wurde mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10 am Rückflusskühler 1 — 2 Stunden gekocht und dann die Lösung mit Natronlauge gefällt. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton. Krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in grossen, halbkugeligen Aggregaten, die aus spröden, sechsseitigen Nadeln bestehen. Schmp. 153 — 154°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. . » » 75.48, » 5.99, » 12.05.

Chloroplatinat,  $2 C_{15}H_{14}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ . Aus verdünnten, wässrigen Lösungen gefällt stellt das Doppelsalz einen anfangs gelblich-weissen, amorphen Niederschlag dar, der sich indessen bald in ein schweres, chamoisfarbenes Krystallmehl umsetzt. Mikroskopische kugelförmige Aggregate. Schmilzt bei etwa 203° unter Dunkelwerden und Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: Pt 21.98.

Gef. » » 21.94.

II. R =  $CH_3$ .

Diphenyloxäthylmethylschwefelharnstoff,

$HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ .

Entsteht beim Behandeln von Diphenyloxäthylamin mit einer äquimolekularen Menge Methylsenföl in erwärmter Benzollösung. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde der syrupöse Rückstand ohne Schwierigkeit zum Erstarren gebracht und dann aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Zu Warzen vereinigte Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton sowie in warmem Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Schmp. 136°.

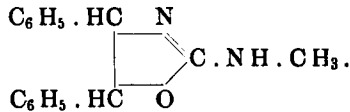
Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2SO$ .

Procente: N 9.79, S 11.19.

Gef. » » 9.56, » 11.27 <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach Klason's Methode ausgeführt.

## 4.5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1.3-azoxol,



Die eben beschriebene Verbindung (1 Th.) wurde in Aethylalkohol (100 Th.) gelöst und dann mit gelbem Quecksilberoxyd am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Aus der vom Schwefelquecksilber und überschüssigem Oxyd abfiltrirten Flüssigkeit blieb nach dem Abtreiben des Alkohols eine weisse Krystallmasse zurück, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen liess.

Die Base ist in Chloroform zerfliesslich, in Alkohol sowie in siedendem Benzol leicht löslich. Von Aether wird sie merklich, von siedendem Ligroin nur spurenweise aufgenommen. Aus den meisten Lösungsmitteln schießt sie in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln an. Schmp. 158 — 159°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 76.19, H 6.35, N 11.11.

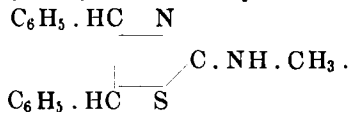
Gef. » » 75.67, » 6.50, » 11.09.

Chloroplatinat,  $2 \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Gelber, krystallinischer, aus mikroskopischen Blättchen bestehender Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 215°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 21.31.

Gef. » » 21.19.

## 4.5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1.3-azthiol,



Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (vom spec. Gew. 1.05) zerfliesst der Diphenyloxäthylmethylschwefelharnstoff zu einer schweren, öligen Flüssigkeit, die sich bei anhaltendem Kochen allmählich löst. Aus der nöthigenfalls filtrirten Lösung wurde die Base in üblicher Weise mittels Natronlauge freigemacht. Weisser, schmieriger Niederschlag, der binnen kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Lösungsverhältnisse sind denen des entsprechenden Azoxols durchaus ähnlich. Weisse Nadelchen (aus Benzol) oder wohl ausgebildete, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmp. 155°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 71.64, H 5.97, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 71.58, » 6.16, » 10.26, » 12.03.

Chloroplatinat,  $2 \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Gelblich-röthliches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Krystallpulver, das bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.58.

Gef. » » 20.61.

III. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Diphenyloxäthyläthylschwefelharnstoff,  
HO . CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) . CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH . CS . NH . C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Wurde aus Diphenyloxäthylamin und Aethylsenföl etwa in derselben Weise wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt. Krystallisirt aus Benzol in feinen, biegsamen, verfilzten Nadelchen, die sich in kaltem Aceton sowie in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in siedendem Aether etwas weniger leicht und in Ligroïn auch beim Kochen nur sehr schwer lösen. Schmp. 148—149°.

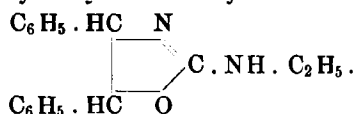
Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO.

Procente: N 9.33, S 10.67.

Gef. » » 9.35, » 10.58.

Giebt beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd

## 4.5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1.3-azoxol,



Krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in langen, haarfeinen Nadeln oder in flachen, schief abgeschnittenen, perlmutterglänzenden Prismen. Löst sich in Chloroform, Alkohol und heissem Benzol spielend, auch in Aether ohne besondere Schwierigkeit, in Ligroïn dagegen nur spärlich. Schmp. 141°.

Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: C 76.69, H 6.77, N 10.53.

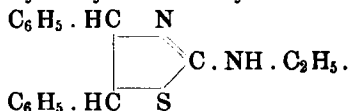
Gef. » » 76.53, » 6.94, » 10.63.

Chloroplatinat, 2 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O . H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Mikroskopische, sechsseitige, meistens sternförmig gruppirte Prismen von gelblicher Farbe. Schmilzt unter Zersetzung bei 195—200°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.67.

Gef. » » 20.84.

## 4.5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1.3-azthiol,



Aus Diphenyloxäthyläthylschwefelharnstoff durch Wasserabspaltung mittels Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10. Alkalilauge fällt die Base als weisse Emulsion, die sich bald in einen pulverigen Niederschlag umsetzt. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; wird sogar von (siedendem) Ligroïn ohne Schwierigkeit aufgenommen. Krystallisirt besonders schön aus Benzol-Ligroïn, und zwar in spröden, wasserhellen, glasglänzenden Prismen oder Nadeln. Schmp. 139°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2S$ .

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93, S 11.35.

Gef. » » 71.98, » 6.44, » 9.70, » 11.45.

Die Molekulargröße wurde nach der Beckmann'schen Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung bestimmt.

Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2S$ : M 282.

Gef. » » 276.8.

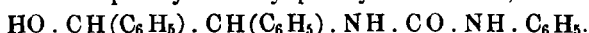
Chloroplatinat,  $2 C_{17}H_{18}N_2S \cdot H_2PtCl_6$ . Krystallinisches, orangefarbenes Pulver (aus verdünnter alkoholischer Lösung). Schmilzt bei  $185-188^\circ$  unter Gasentwicklung zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Pt 19.99.

Gef. » » 19.78.

#### IV. R = $C_6H_5$ .

Diphenyloxäthylphenylharnstoff,



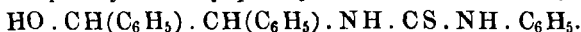
Aus Diphenyloxäthylamin und Phenylisocyanat in Benzollösung. Tafeln oder prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol. Schmp.  $176^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.60.

Diphenyloxäthylphenylschwefelharnstoff,



Entsteht beim Behandeln von Diphenyloxäthylamin mit Phenylsenfö in Benzollösung. Sechsseitige, rosettenförmig gruppirte Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Löst sich in Aceton und siedendem Alkohol, etwas weniger leicht in Benzol. Schwer löslich in Aether. Schmp.  $171^\circ$ .

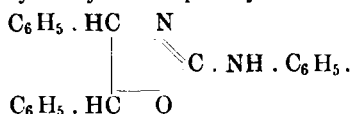
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2SO$ .

Procente: N 8.05, S 9.19.

Gef. » » 8.42, » 9.24.

Wird, ebenso wie die entsprechende Sauerstoffverbindung, nur langsam von Säuren angegriffen, giebt dagegen mit Quecksilberoxyd sehr leicht

4.5-Diphenyldihydro-2-phenylamino-1.3-azoxol,



Weisse Nadelchen, häufig zu halbsphärischen oder rosettenförmigen Aggregaten vereinigt (aus Benzol-Ligroin). In heissem Benzol und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich. Schmp.  $162-163^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 80.25, H 5.73, N 8.92.

Gef. » » 80.05, » 5.85, » 9.16.

Chloroplatinat,  $2 C_{21}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 3 H_2O$ . Aus alkoholischer Lösung gewinnt man das Salz in hochgelben, platten, glänzenden Nadeln, die sich bei  $195-198^\circ$  zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 17.83,  $3 H_2O$  4.95.

Gef. » » 17.93, » 4.36.

V)  $R = C_6H_4 \cdot CH_3$  (ortho).

Diphenyloxäthyl-*o*-tolylschwefelharnstoff,

$HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$ .

Aus Diphenyloxäthylamin und *o*-Tolylsenföl. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn und Aether. Wird am Vortheilhaftesten aus Toluol umkrystallisirt und schießt aus diesem Lösungsmittel in halbkugeligen Aggregaten von kurzen, weissen Nadeln an. Schmp.  $156-157^\circ$ .

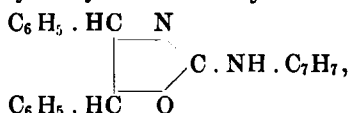
Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{22}N_2SO$ .

Procente: N 7.73, S 8.84.

Gef. » » 7.67, » 8.84.

Wird, ebenso wie die homologe Phenylverbindung, nur sehr träge von Salzsäure angegriffen. Geht beim Entschwefeln mittels Quecksilberoxyds in

4.5-Diphenyldihydro-2-*o*-tolylamino-1.3-azoxol,



über. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Base sind fast genau die gleichen wie die der entsprechenden Phenylverbindung. Kleine, weisse, barte Krystallaggregate (aus Benzol-Ligroïn). Schmp.  $136-138^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.53.

Gef. » » 80.00, » 6.26, » 8.41.

Chloroplatinat,  $2 C_{29}H_{20}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ . Wird aus alkoholischer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Mikroskopische Prismen, die bei  $220-225^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.26.

Gef. » » 18.15.

Gothenburg, im Juli 1895.