

entsprechend bei der Verbrennung findet: 1. H = 5.72 pCt. und 2. H = 5.40 pCt.<sup>1)</sup>.

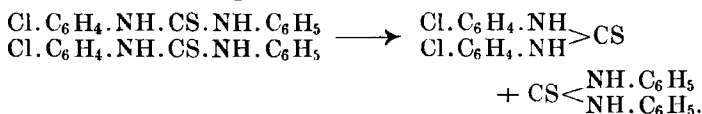
Es liegt auf der Hand, dass nach Erkenntniß dieses so überaus merkwürdigen Zufalls eine Nachuntersuchung der obigen Reaction, die in ihrem Wesen der Bildung des [Anilin-azo]-benzoyl-essigesters aus Benzoldiazoniumchlorid und Benzoylacetessigesters<sup>2)</sup> entspricht, geboten erschien.

### 39. Carl Kjellin: Notizen über die Schmelzpunkte der unsymmetrischen Diphenylthioharnstoffe.

(Eingegangen am 2. Januar 1903.)

Durch einige Beobachtungen in der Reihe der Hydroxythioharnstoffe dazu veranlasst, habe ich untersucht, ob man nicht durch Wahl geeigneter Radicale Thioharnstoffe erhalten könnte, welche befähigt wären, in isomeren Formen aufzutreten. Solche Thioharnstoffe ausfindig zu machen, ist mir zwar nicht gelungen; ich habe aber Beobachtungen gemacht, die wohl eine kurze Mittheilung verdienen, wenn nur, um anderen Forschern, welche mit Thioharnstoffen arbeiten, eventuell Mühe zu sparen.

Ich habe die Einwirkungsproducte theils von monohalogenirtem Senföl auf Anilin und theils von Phenylsenföl auf halogenirtes Anilin studirt. Es zeigte sich nun, dass diese Körper, welche wie man erwarten konnte, sich als identisch erwiesen, durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen, mehr oder weniger leicht, in tiefschmelzende Producte übergehen, deren Natur leicht zu irrthümlicher Deutung Veranlassung geben könnte. Nun lag ja von vornherein der Verdacht nicht fern, dass diese Veränderung beim Kochen durch einen Radicalaustausch in folgendem Sinne verursacht wäre, z. B.:



Diese Vermuthung hat sich auch im Laufe der Untersuchung insofern bestätigt, dass sicher Diphenylthioharnstoff entsteht. Dass auch das andere Glied, die dihalogenirten Diphenylthioharnstoffe ent-

<sup>1)</sup> Erwin Hanke: Ueber die Condensation von substituirten Acetessigestern mit Phenolen. Inaugural-Dissertation S. 30. Tübingen, Verlag von Franz Pietzker. 1900.

<sup>2)</sup> C. Bülow und E. Hailer, diese Berichte 35, 923 [1902].

stehen, ist wahrscheinlich, allein es ist mir nicht sicher gelungen, dieselben nachzuweisen, vermuthlich weil diese Harnstoffe sehr schlecht krystallisiren, sowie gegen kleine Verunreinigungen sehr empfindlich sind, und deswegen eine Trennung durch fractionirte Krystallisation oder Nachweis unter dem Mikroskop im vorliegenden Falle nicht gelingt. Ausser den genannten Thioharnstoffen müssen aber auch andere Körper entstehen, denn wenn man die alkoholische Lösung sehr lange kocht, erhält man aus der Mutterlauge ein Oel, welches nicht mit Anilin, wohl aber mit Phenylsenföf unter Bildung des Ausgangskörpers reagirt und demnach freies Halogenanilin enthält.

Es hat sich also herausgestellt, dass die monohalogenirten Diphenylthioharnstoffe sich im allgemeinen ziemlich leicht zersetzen, indem neben anderen Körpern hauptsächlich Diphenylthioharnstoff entsteht. Dies geschieht beim Schmelzen der Körper oder, wie oben gesagt, durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen, aber auch durch Einwirkung von Anilin. Löst man *m*-Chlordiphenylthioharnstoff in Aether auf, versetzt mit der berechneten Menge Anilin und lässt stehen, so ist im Laufe von etwa 14 Tagen in reichlicher Menge ein Niederschlag von Diphenylthioharnstoff entstanden.

Dass auch gewöhnliche Harnstoffe sich ähnlich verhalten können, wurde in einem Falle constatirt. Der in der Kälte bereitete *m*-Bromdiphenylharnstoff schmilzt bei 188—190°, geht aber sehr leicht, schon bei raschem Umkrystallisiren, in Producte über, welche zwischen 190—220° liegende Schmelzpunkte aufweisen. Dass diese Schmelzpunkterhöhung auf das Entstehen von Diphenylharnstoff, welcher bei 235° schmilzt, zurückzuführen ist, ist wahrscheinlich.

Die symmetrischen dihalogenirten Diphenylthioharnstoffe, bei welchen eine Zersetzung unter Bildung von Diphenylthioharnstoff ausgeschlossen ist, sind in Lösung und beim Schmelzen beständige Körper.

Die untersuchten asymmetrischen Thioharnstoffe krystallisiren nur in Nadeln oder Prismen, der Diphenylthioharnstoff selber dagegen in schön ausgebildeten, vierseitigen Tafeln, welche für genaue mikroskopische Messungen sehr geeignet sind. Man sollte also meinen, dass schon eine geringe Beimengung von Diphenylthioharnstoff leicht zu entdecken wäre. Die Untersuchung hat aber im Gegentheil ergeben, dass es in vielen Fällen schwer, manchmal unmöglich ist, sogar einen ziemlich hohen Procentgehalt an Diphenylthioharnstoff zu entdecken. Als einfachstes Beispiel sei erwähnt das Verhalten künstlicher Mischungen mit *o*-Chlordiphenylthioharnstoff. In Proben, welche aus Aethylalkohol auf dem Objectglas präparirt wurden, konnte ein Gehalt von 17 pCt. Diphenylthioharnstoff mikroskopisch nicht nachgewiesen werden, und sogar bei einem bedeutend höheren Gehalt an letzterem

Körper ist dieser nicht unbedingt leicht zu erkennen. Nimmt man aber statt Aethylalkohol Propylalkohol, so gelingt es schon bei einem Gehalt von 17 pCt. Diphenylthioharnstoff diesen sicher nachzuweisen.

*o*-Bromdiphenylthioharnstoff bildet, aus Phenylsenföl und *o*-Bromanilin in der Kälte gewonnen, seideglänzende Nadeln von paralleler und senkrechter Auslöschung. Sie schmelzen, normal erhitzt, bei 161°, können aber schon bei 144° zum Schmelzen gebracht werden, wenn man einige Minuten auf diese Temperatur erhitzt. Die erstarrte Schmelze schmilzt bei etwa 144°. Nach kurzem Kochen der äthylalkoholischen Lösung scheiden sich beim Abkühlen schöne Nadeln aus, welche scharf bei 151° schmelzen. Durch längeres Kochen werden tiefer schmelzende Producte erhalten, in welchen vermittelt Propylalkohol Diphenylthioharnstoff nachgewiesen werden kann.

*m*-Bromdiphenylthioharnstoff, aus Phenylsenföl und *m*-Bromanilin, krystallisirt in Nadeln von paralleler und senkrechter Auslöschung. Der Schmelzpunkt liegt über 120°, ist aber nie scharf und sehr von der Art des Erhitzens abhängig. Die erstarrte Schmelze schmilzt bei etwa 90°. Löslichkeit: 1 Thl. in 20.3 Thl. Alkohol (V. G. 0.7947), T = 12.5°. Dieser Körper geht beim Kochen seiner Lösung leicht in tiefschmelzende Producte über, welche bei etwa 100° schmelzen, doch erfordert es längeres Erhitzen, um ein Präparat zu erhalten, in welchem Diphenylharnstoff sicher nachgewiesen werden kann. Der *m*-Bromkörper bildet leicht übersättigte Lösungen und setzt sich beim Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Objectglas meistens als eine klebrige Masse ab, was sehr störend auf den mikroskopischen Nachweis des Diphenylthioharnstoffs einwirkt. Entschwefelt giebt er, wie oben gesagt, ein Product, welches zwischen 190—220° schmilzt.

*m*-Chlordiphenylthioharnstoff, sowohl aus Phenylsenföl und *m*-Chloranilin, wie aus *m*-Chlorphenylsenföl und Anilin gewonnen, bildet Prismen oder Nadeln, welche unscharf bei etwa 120° schmelzen. Löslichkeit: 1 Thl. in 15.66 Thl. Alkohol bei 12.5°. Verhält sich beim Kochen seiner Lösungen genau wie der entsprechende *m*-Bromkörper. Beim Entschwefeln entsteht *m*-Chlordiphenylharnstoff.

*o*-Chlordiphenylthioharnstoff, dargestellt sowohl mittelst Phenylsenföl wie *o*-Chlorphenylsenföl, bildet schöne Prismen von paralleler und senkrechter Auslöschung. Er schmilzt in ganz reinem Zustande bei 165° (Grosch und Marckwald<sup>1)</sup> geben 163° an). Die erstarrte Schmelze schmilzt bei 145°. Löslichkeit: 1 Thl. in 181 Thl. Chloroform von 12.5°. In kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Kochen der äthylalkoholischen Lösung verändert sich dieser Thio-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1088 [1899].

harnstoff nicht, krystallisirt aber aus Propylalkohol nach etwa einstündigem Kochen beim Abkühlen in prachtvollen Nadeln vom Schmelzpunkt etwa  $150^{\circ}$ , welche sich unter dem Mikroskop nur durch kräftigere Ausbildung von der Muttersubstanz unterscheiden. Auf dem Objectglas, aus Propylalkohol präparirt, kommen aber die Krystalle von Diphenylthioharnstoff zum Vorschein. Bei mehrstündigem Kochen erhält man neben viel Oel ein an Diphenylthioharnstoff sehr reiches Präparat.

*p*-Chlordiphenylthioharnstoff, aus Phenylsenföl oder *p*-Chlorphenylsenföl; sechsseitige Tafeln von Schmp.  $152^{\circ}$ . In äthylalkoholischer Lösung beständig. Zersetzt sich aber beim Kochen der propylalkoholischen Lösung.

*m*-Nitrodiphenylthioharnstoff. Ueber den Schmelzpunkt dieses Thioharnstoffs liegen in der Literatur zwei Angaben vor. Losanitsch hat  $155^{\circ}$  gefunden, Brückner dagegen  $145^{\circ}$ .  $155^{\circ}$  ist die richtige. Geht beim Kochen der alkoholischen Lösung in ein tiefschmelzendes Product über, wodurch die Angabe von Brückner ihre Erklärung findet.

Di-*m*-Bromdiphenylthioharnstoff bildet lange Nadeln. Auslöschung parallel und senkrecht. Schmp.  $135^{\circ}$ . Beim Kochen beständig. Löslichkeit: 1 Thl. in 23.1 Thl. Alkohol von  $12.5^{\circ}$ .

Di-*m*-Chlordiphenylthioharnstoff. Prismen oder Nadeln. Beständig beim Kochen seiner Lösung.

Di-*o*-Chlordiphenylthioharnstoff. Kurze Prismen von paralleler und senkrechter Auslöschung. Schmp.  $141^{\circ}$ . Gegen kleine Verunreinigungen sehr empfindlich. Beim Kochen beständig. In allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. 1 Thl. löst sich in 8.5 Thl. Chloroform bei  $12.2^{\circ}$ .

#### 40. Hans Stobbe: Bemerkungen zu N. Petkow's Abhandlung »Ueber die Darstellung der Teraconsäure«.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> berichtet N. Petkow über die Erfahrungen, die er bei der »Darstellung grösserer Mengen Teraconsäure« gesammelt hat.

Er erwähnt, dass er diese Säure nach der von mir aufgefundenen Methode bereitet, versäumt aber, irgend welche Literaturstellen anzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4322 [1902].