

- Thode, Dr.-Ing. Carlos, Physiologisches Institut, Bonn
(durch H. Pauly und W. Walter);
Lauder, Alexander, B. Sc., University College of North
Wales, Bangor, London (durch K. J. P. Orton und
P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1711. Posner, Th. Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie. Leipzig 1903.
1712. Süderbaum, H. G. Jac. Berzelius. Reseanteckninger. Stockholm 1903.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1898, Heft 2 und 3. Braunschweig 1903.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

587. J. v. Braun: Ueber eine neue gefärbte Klasse von
Dithiourethanen.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 2. October 1903.)

In der vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit F. Stechele¹⁾ mitgetheilten Untersuchung über Thiuramsulfide wurde hervorgehoben, dass diese Verbindungen $S(CS.NR_2)_2$ sich durch intensive Gelbfärbung auszeichnen. Angesichts der Thatsache, dass eine lebhaft gelbe Farbe auch den Thiocarbaminoxyden $O(CS.NR_2)_2$ und den Dithiobiureten $RN(CS.NR_2)_2$ zukommt, liegt der Schluss nahe, dass in den Thiuramsulfiden nicht das die beiden Thiocarbaminreste verbindende Schwefelatom für die Färbung maassgebend ist, sondern dass in allen drei Körperklassen die Färbung wesentlich durch die Thiocarbaminreste bedingt wird. Berücksichtigt man nun weiter, dass es andere Körperklassen mit demselben Rest $.CS.NR_2$ giebt [Dithiourethane $RS.CS.NR_2$,

¹⁾ Diese Berichte 36, 2275 [1903].

Thiuramdisulfide ($\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NR}_2)_2$], welche jeder Färbung entbehren, so wird man zu dem Schluss geführt, dass zur Erzeugung eines lebhaften Farbentons durch die Thiocarbaminreste noch eine weitere Bedingung erfüllt sein muss: offenbar ist es die benachbarte Lagerung zweier solcher Reste, welche in den drei erwähnten, gefärbten Körperklassen nur durch ein dazwischen liegendes Atom von einander getrennt sind, wodurch die im Molekül befindlichen Doppelbindungen ($>\text{C}=\text{S}$) gleichfalls sehr nahe zu einander zu liegen kommen.

Die Formeln der Thiuram-Sulfide, -Oxyde und Dithiobiurete können als Specialfälle der allgemeinen Gruppierung $\begin{matrix} \text{E}_5 > \text{C} \cdot \text{E}_1 \cdot \text{C} < \text{E}_2 \\ \text{E}_4 > & & < \text{E}_3 \end{matrix}$ angesehen werden, worin E_2 und E_5 beliebige einwerthige [H , R^1], OR , SR , NR_2], E_1 , E_3 , E_4 beliebige zweiwerthige [O , S , NR , CR_2] Atome oder Atomgruppen bedeuten, und es erhebt sich die Frage, ob eine derartige Gruppierung mit ihrer Anordnung von einfachen und doppelten Bindungen an und für sich einen Körper befähigt, einen Theil des weissen Lichtes zu absorbiren, oder ob noch bestimmte nähere Bedingungen bezüglich der Natur der Atome und Radicale E hinzutreten müssen. Aus bereits vorhandenen Beobachtungen folgt unzweifelhaft, dass es solcher näherer Bedingungen bedarf: denn man kennt sowohl farblose Verbindungen von dem obigen Typus [Säureanhydride $\text{O}(\text{CO}\cdot\text{R})_2$, 1.3-Diketone $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{R})_2$ u. s. w.], als auch schwach gefärbte [z. B. die Isodithiobiurete $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{NR})\cdot\text{NR}_2$] und schliesslich solche mit sehr intensiver Färbung [die Imidoxanthide, $\text{RO}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{NR})\cdot\text{R}$, die eingangs erwähnten drei Gruppen, die Fulvene $\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{matrix} > \text{C}:\text{CR}_2$,

Körper vom Chinontypus u. s. w.]. Indessen sind diese bisherigen Beobachtungen zu spärlich, und von den theoretisch in überaus grosser Anzahl möglichen Körperarten vom angeführten Typus kennt man zu wenige, als dass es möglich wäre, den Einfluss der Radicale E auf die Färbung irgendwie zu deuten²⁾. In der Hoffnung, durch allmäh-

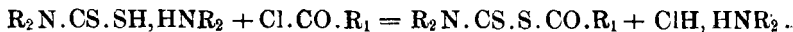
¹⁾ = Kohlenwasserstoffrest.

²⁾ Es scheint, als wäre für den Fall, dass ein Kohlenstoffatom die Reste $\text{C}(\text{E}_3)\cdot\text{E}_2$ und $\text{C}(\text{E}_4)\cdot\text{E}_5$ verbindet, für die Färbung noch allgemein die Bedingung nöthig, dass auch dieses Kohlenstoffatom eine Doppelbindung trägt; so z. B. geht die farblose Verbindung $(\text{OH})_2\text{C}[\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}]_2$ durch Wasserentziehung in den gelben Körper $\text{O}:\text{C}[\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}]_2$ über (Nef, Ann. d. Chem. 270, 289), das farblose Hydrat $(\text{OH})_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ in das rothgelbe Triketon $\text{O}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ (Sachs und Barschall, diese Berichte 34, 3047 [1901]), das farblose Cyclopentadien, $\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{matrix} > \text{CH}_3$, liefert die gefärbten Ful-

vene, $\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{matrix} > \text{C}:\text{CR}_2$ (Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900]) u. s. w.

lichen, systematischen Aufbau einer Reihe von Verbindungen mit dem Complex $\begin{matrix} E_5 \\ E_4 \end{matrix} > C \cdot E_1 \cdot C < \begin{matrix} E_2 \\ E_3 \end{matrix}$ einen Einblick in die fraglichen Verhältnisse zu gewinnen, habe ich seit einiger Zeit eine Anzahl synthetischer Versuche in Angriff genommen, und die folgenden Zeilen sind als erster Beitrag zu einer Untersuchung zu deuten, die sich voraussichtlich über einen längeren Zeitraum erstrecken wird.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen gehören dem Typus $R_2N \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot R_1$ an (worin R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) und können gewissermaassen der Gruppe der zweifach geschwefelten Urethane $R_2N \cdot CS \cdot S \cdot R_1$ zugerechnet werden. Sie entstehen glatt nach der kürzlich von Hrn. Délepine¹⁾ und von mir²⁾ zur Darstellung von Dithiourethanen angewandten Methode, nämlich durch Condensation von dithiocarbaminsauren Salzen mit Säurechloriden:



Je nachdem, ob das Säurechlorid gegen Wasser empfindlich ist oder nicht, kann man dasselbe auf die wässrige Lösung des Dithiocarbamats oder anderenfalls festes Dithiocarbamat auf die ätherische Lösung des Säurechlorids einwirken lassen. Die Condensationsproducte stellen, so weit sie sich isoliren lassen (vergl. weiter unten), feste, neutrale, in Wasser unlösliche Körper dar, die meistens leicht in reinem, krystallisirtem Zustand erhalten werden können.

In Bezug auf ihre Färbung zeigte sich Folgendes: die am Stickstoff zweifach alkylirten Glieder $R_2N \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot R_1$ sind intensiv gelb gefärbt und sehen den Thiuramsulfiden täuschend ähnlich; die am Stickstoff einfach alkylirten $R \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot R_1$ besitzen eine schwächere Färbung, und die Verbindung $H_2N \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist in festem Zustand ganz farblos; sowohl dieser letztere Körper jedoch, als auch die einfach alkylirten Glieder zeigen in Lösungen eine tiefgelbe Farbe, und auch ihre Schmelzflüsse sind intensiv gelb gefärbt³⁾.

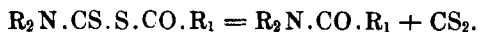
In chemischer Beziehung zeichnen sich die Condensationsproducte von Dithiocarbamaten mit Säurechloriden durch einen auffallend labilen Bau des Moleküls aus: während von den sauerstofffreien Dithiourethanen die zweifach am Stickstoff alkylirten unbegrenzt haltbar und meist

¹⁾ Compt. rend. 134, 714, 1221 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3368 [1902].

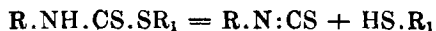
³⁾ Dieses Verhalten erinnert an Diphenyldiphenyläthen, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C : C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$, welches gleichfalls in fester Form weiss, in geschmolzenem oder gelöstem Zustande aber tief gelb ist (Klinger und Lonnes, diese Berichte 29, 739 [1896]).

unzersetzt destillirbar sind, und nur die einfach oder garnicht alky-
lirtene — bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam ver-
laufende — Zersetzung erleiden¹⁾, ist von den carbonylhaltigen Körpern
auf die Dauer kein einziger haltbar; sie erleiden alle, ganz einerlei
wie viel Alkylgruppen der Stickstoff trägt, eine intramolekulare Zer-
setzung, welche meistens ganz quantitativ verläuft und durch welche
das Molekül in zwei Bestandtheile gespalten wird — ein Mol. Schwefel-
kohlenstoff und ein Mol. Säureamid:

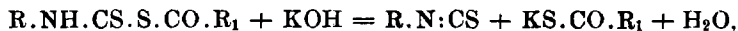


Die Neigung zu dieser Zersetzung und demnach ihre Geschwindig-
keit ist sehr verschieden und hängt von der Substitution am Stickstoff
und von der Natur des Säurerestes R_1 — von diesem, wie es scheint,
in erster Linie — ab: die (in ätherischer Lösung gebildeten) Ein-
wirkungsproducte von Dithiocarbamaten auf Chloride aliphatischer
Säuren und auf Chlorkohlensäureäthylester zersetzen sich so schnell,
dass die im ersten Augenblick tief gelb gefärbten Lösungen bereits
nach wenigen Minuten ihre Farbe verlieren, und man beim Verdunsten
des Aethers lediglich die farblosen Säureamide zurückbehält. Die
Condensationsproducte aromatischer Säurechloride mit dithiocarbamin-
sauren Salzen sind beständiger: sie lassen sich rein isoliren, können
aber nicht aufbewahrt werden; nach einer gewissen, bei den einzelnen
Repräsentanten ziemlich wechselnden Zeit beginnen sie sich unter
Schwefelkohlenstoffbildung zu verflüssigen, und schliesslich bleibt vom
ursprünglichen festen Körper nichts übrig. Beim Kochen mit Alkohol
oder beim Erwärmen über den Schmelzpunkt findet nach wenigen
Minuten eine sehr vollständige und glatte Spaltung statt.

Die typische, vor einem Jahr²⁾ genauer von mir studirte Dithio-
urethanspaltung



tritt bei den nicht vollständig am Stickstoff alkylierten, carbonylhalti-
gen Dithiourethanen nur in sehr untergeordnetem Betrage auf; sehr
glatt aber findet eine Zerlegung in Senföl und Thiolsäure bei der
Einwirkung von Alkali statt:



und sie kann bequem durch Ueberführung des gebildeten thiol-
sauren Salzes in das zugehörige Säuredisulfid ($-S.CO.R_1$)₂ verfolgt
werden.

N-Piperidyl-*S*-Benzoyldithiourethan, $C_5H_{10}N.CS.S.CO.C_6H_5$, scheidet sich beim Schütteln der wässrigen Lösung von piperi-
dyldithiocarbaminsaurem Piperidin (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.)

¹⁾ J. v. Braun, l. c.

²⁾ loc. cit.

nach wenigen Minuten als gelbes, alsbald erstarrendes Oel ab. Zur Reinigung krystallisirt man das auf Thon getrocknete Rohproduct, dessen Menge 90 pCt. der Theorie beträgt, aus heissem Alkohol um, wobei man wegen der Zersetzlichkeit des Körpers sehr schnell arbeiten muss. Die Verbindung bildet glänzende, leuchtend gelbe Krystalle von nicht ganz scharfem Schmp. 85—90°; sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Benzol, Aether) ziemlich leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie schwer aufgenommen (dieselben Löslichkeitsverhältnisse gelten auch für die im Folgenden beschriebenen Körper).

0.1273 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 0.2344 g BaSO₄.

C₅H₁₀N.CO₂.CO.C₆H₅. Ber. C 58.87, H 5.66, S 24.15.

Gef. » 58.61, » 5.58, » 23.90.

Lässt man den Körper im verschlossenen Gefäss stehen, so beginnt er nach einigen Tagen zu erweichen und verwandelt sich schliesslich in eine stark nach Schwefelkohlenstoff riechende Flüssigkeit. Destillirt man dieselbe, so geht erst Schwefelkohlenstoff weg, und es hinterbleibt ein Oel, welches im Vacuum (25 mm) unzersetzt bei 195° übergeht, bei gewöhnlichem Druck unter Verbreitung eines schwachen Isonitrilgeruchs, jedoch ohne merkliche Zersetzung bei 320—321° destillirt, schwefelfrei und stickstoffhaltig ist, nach längerem Stehen erstarrt und sich als Benzoylpiperidin erweist¹⁾.

0.1448 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 751 mm).

C₅H₁₀N.CO.C₆H₅. Ber. N 7.4. Gef. N 7.5.

Derselbe Körper entsteht, und zwar in theoretischer Ausbeute, wenn das Urethan mit Alkohol bis zur Entfärbung der tiefgelben Lösung (was nach 2—3 Minuten der Fall ist) gekocht wird.

N-Piperidyl-*S-p*-anisoyldithiourethan, C₅H₁₀N.CO.S.CO.C₆H₄.OCH₃ (*p*), bildet sich analog dem Benzoylkörper bei Anwendung von Anissäurechlorid, scheidet sich aber als Oel ab, welches erst nach 12-stündigem Stehen erstarrt. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol tiefgelbe, bei 62—65° schmelzende Krystalle.

0.1417 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₅H₁₀N.CO.S.CO.C₆H₄.OCH₃. Ber. N 4.7. Gef. N 4.93.

In reinem Zustande ist der Körper ziemlich haltbar; erst nach mehrwöchentlichem Stehen konnte ein Erweichen bemerkt und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden. Beim Kochen mit Alkohol tritt

¹⁾ Die Angabe von Schotten (diese Berichte 21, 2238 [1888]), wonach das Benzoylpiperidin erst oberhalb 360° siedet, dürfte auf einem Versehen beruhen; reinstes, direct aus Piperidin und Benzoylchlorid bereitetes Benzoylpiperidin zeigte denselben Sdp. 320—321°.

aber sehr bald Entfärbung ein, und es resultirt ein Oel, welches unter 14 mm Druck bei 220—222° als sehr dickflüssiges, farb- und geruchloses Liquidum übergeht und sich als Anisoylpiperidin erweist.

0.1338 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 750 mm).

$C_5H_{10}N.CO.C_6H_4.OCH_3$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.56.

N-Dimethyl-*S*-Benzoyldithiourethan, $(CH_3)_2N.CO.C_6H_5$, scheidet sich meist als gelbes Oel ab und kann von den flüssigen Beimengungen (seinen Zersetzungsproducten), die das Festwerden verhindern, durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit werden. Rein schmilzt es bei 59°. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt.

0.1428 g Sbst.: 8 ccm N (22°, 751 mm).

$(CH_3)_2N.CO.C_6H_5$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.27.

Der Körper zersetzt sich ausserordentlich schnell; er ist bereits nach nicht ganz zwei Tagen in eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit verwandelt, die beim Destilliren erst Schwefelkohlenstoff und dann Dimethylbenzamid vom Sdp. 132—133° bei 15 mm und 265—266° unter gewöhnlichem Druck liefert; die Zersetzung ist eine ganz quantitative (so z. B. wurden bei einem Versuch aus 11 g Ausgangsmaterial 7.3 g statt 7.4 g Amid erhalten).

N-Dimethyl-*S-p*-Anisoyldithiourethan, $(CH_3)_2N.CO.C_6H_4.OCH_3(p)$, entsteht nur in schlechter Ausbeute als gelber, bei 78—80° schmelzender Körper.

0.1480 g Sbst.: 0.2658 g $BaSO_4$.

$(CH_3)_2N.CO.C_6H_4.OCH_3$. Ber. S 25.10. Gef. S 24.67.

Er ist etwas beständiger als die beschriebenen Verbindungen und beginnt erst nach mehreren Wochen zu erweichen. Durch Kochen mit Alkohol wird er aber schnell entfärbt.

Setzt man zu einer Suspension von diäthylthiocarbaminsaurem Diäthylamin in Aether eine ätherische Lösung von Phenylacetylchlorid, so nimmt der Aether sofort eine tiefgelbe Färbung an, und das Dithiocarbamat verwandelt sich schnell in salzsaures Diäthylamin. Schon nach wenigen Minuten beginnt indessen die Farbe zu verschwinden, und nach etwa einer Viertelstunde ist die Lösung entfärbt. Beim Verdunsten des ätherischen Filtrats, in welchem sich freier Schwefelkohlenstoff nachweisen lässt, hinterbleibt ein Oel, welches bei 167—168° (15 mm) siedet, nach mehrwöchentlichem Stehen zu erstarren beginnt und sich als Phenylacet-diäthylamid erweist.

0.1474 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 751 mm).

$(C_2H_5)_2N.CO.CH_2.C_6H_5$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.43.

In ebenso schneller Weise zersetzt sich das durch Einwirkung von Propionylchlorid auf dipropyldithiocarbaminsaures Dipropylamin

intermediär wohl zunächst entstehende Urethan $(C_3H_7)_2N.CS.S.CO.C_2H_5$. Die sich schnell entfärbende ätherische Lösung hinterlässt als einziges Reactionsproduct in quantitativer Ausbeute das Dipropyl-Propionamid, $(C_3H_7)_2N.CO.C_2H_5$, als farbloses, schwach aromatisch riechendes, in Säuren und Wasser lösliches, und aus der wässrigen Lösung durch Alkali fällbares Oel. Es siedet unter 16 mm bei $107—108^\circ$, unter gewöhnlichem Druck bei 227° .

0.1346 g Sbst.: 10.6 ccm N (17° , 747 mm).

$(C_3H_7)_2N.CO.C_2H_5$. Ber. N 8.92. Gef. N 8.97.

Chlorkohlensäureäthylester lieferte mit piperidylidithiocarbaminsaurem Piperidin und mit dipropylidithiocarbaminsaurem Dipropylamin auch bei guter Kühlung lediglich die bereits bekannten Urethane: $C_3H_{10}N.CO_2C_2H_5$ vom Sdp. 211° und $(C_3H_7)_2N.CO_2C_2H_5$ vom Sdp. 97° bei 20 mm Druck¹⁾.

Schüttelt man eine wässrige Auflösung von äthylidithiocarbaminsaurem Aethylamin mit Benzoylchlorid, so bildet sich sehr schnell ein fester und schwach gelblich gefärbter Körper, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein in Form kleiner, schwach gefärbter Kryställchen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 76° zu einer tief gelben Flüssigkeit.

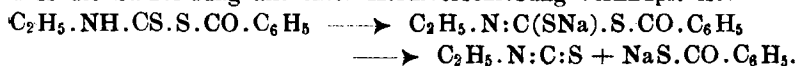
0.1273 g Sbst.: 7.1 ccm N (18° , 750 mm).

$C_2H_5.NH.CS.S.CO.C_6H_5$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.35.

Der Körper löst sich in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Aether) mit gelber Farbe; am intensivsten gefärbt ist die Lösung in Alkohol, von dem er allerdings nur in der Wärme reichlich aufgenommen wird. Kocht man die Lösung kurze Zeit, so verschwindet die Farbe, und nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein schwefelfreies, allmählich erstarrendes Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in nahezu berechneter Menge das Aethylbenzamid, $C_2H_5.NH.CO.C_6H_5$, vom Schmp. 68° liefert. Beim Stehen für sich zersetzt sich das *N*-Aethyl-*S*-Benzoyldithiourethan sehr langsam: erst nach Wochen macht sich der Beginn einer Erweichung bemerkbar, wobei auch schwacher Aethylsenfölgeruch auftritt, ein Zeichen, dass nach längerer Zeit auch die gewöhnliche Dithiourethanspaltung statthat. Setzt man zur alkoholischen Lösung des Körpers die äquivalente Menge alkoholischen Alkalis, so tritt momentan eine blutrothe Farbe auf; nach kurzer Zeit beginnt sie zu erblassen, und es tritt gleichzeitig intensiver Senfölgeruch auf. Fügt man die berechnete Menge Jod zur entfärbten Lösung hinzu, so fällt das stickstofffreie Benzoyldisulfid aus, welches bei 130° schmilzt und

¹⁾ J. v. Braun, diese Berichte 36, 2287 [1903].

bei etwas höherer Temperatur die bekannte Rothfärbung zeigt. Die Farbenänderung und auch das Verhalten anderer Körperklassen mit dem Complex $C(S).NH$. gegen Alkalien machen es wahrscheinlich, dass die Salzbildung mit einer Atomverschiebung verknüpft ist:



Eine frisch bereitete wässrige Lösung von phenyldithiocarbaminsaurem Ammonium liefert mit Benzoylchlorid eine gelbe, halbfeste Masse, die auf Thon gepresst das *N*-Phenyl-*S*-Benzoyldithiourethan als festen, intensiver als die Aethylverbindung gefärbten Körper zurücklässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es glatt bei 64° , enthält aber, wie ein dauernd anhaftender, unangenehmer Geruch vermuthen lässt, noch eine kleine Verunreinigung.

0.1364 g Sbst.: 6.4 ccm N (19° , 750 mm).

$C_8H_5.NH.CS.S.CO.C_6H_5$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.30.

Wird die Verbindung über den Schmelzpunkt erhitzt, so findet bei ca. 100° ein Aufkochen des gelben Schmelzflusses statt; es entweicht Schwefelkohlenstoff, und es hinterbleibt — allerdings in nicht ganz reiner Form — Phenylbenzamid. Reiner und in sehr guter Ausbeute erhält man Letzteres, wenn man die Zersetzung bei Gegenwart von Alkohol vornimmt, und das Zersetzungsproduct nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether, in welchem sich das Amid schwer löst, wäscht. Beim Behandeln des Dithiourethans mit Alkali treten ähnliche Erscheinungen wie bei der Aethylverbindung auf: es wird Phenylsenföhl und benzolthiolsaures Salz gebildet. Man kann das *N*-Phenyl-*S*-Benzoyldithiourethan auch durch Schütteln des phenyldithiocarbaminsauren Ammoniums mit einer ätherischen Benzoylchloridlösung und Verdunsten der intensiv gelb gefärbten ätherischen Flüssigkeit gewinnen.

Das einfachste, am Stickstoff nicht substituirte Benzoyldithiourethan, $NH_2.CS.S.CO.C_6H_5$, entsteht aus dithiocarbaminsaurem Ammonium und Benzoylchlorid als anfangs öliges, bald aber fest werdendes, rein weisses Körper, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen wird.

0.1260 g Sbst.: 8.2 ccm N (19° , 748 mm).

$NH_2.CS_2.CO.C_6H_5$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.35.

Es löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit tief gelber Farbe und schmilzt bei $108-109^{\circ}$ unter Gelbfärbung und Aufkochen. Es entweicht Schwefelkohlenstoff, zugleich aber wird Schwefelwasserstoff entwickelt, und es hinterbleibt kein ganz reines Benzamid. Auch bei Gegenwart von Alkohol ist die Zersetzung keine ganz glatte. Mit Alkali entsteht momentan Rhodanwasserstoff.