

Acetessigester-Eisen(II) + 2 Pyridin: Zu einem Gemisch von 5 ccm Acetessigester, 4 ccm Pyridin und 5 g Ferrosulfat, gelöst in 25 ccm Wasser, wurde solange Pyridin (ca. 4 ccm) gegeben, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Kühlen mit Eis und Reiben mit dem Glasstab fielen gelbgrüne, rautenförmige Blättchen. Sie wurden in wenig Pyridin gelöst und durch Zusatz der doppelten Menge Wasser wieder abgeschieden. Lösungs-farbe in organischen Solvenzien gelb bis rotbraun. Unlöslich in Wasser.

0.0452 g Sbst.: 0.0920 g CO<sub>2</sub>, 0.0246 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Fe, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. C 55.93, H 5.98. Gef. C 55.51, H 6.09.

Salicylaldehyd-Eisen(II) + 2 Pyridin: Zu 3 g Salicylaldehyd, gelöst in 15 g Pyridin, wurde langsam eine Lösung von 3 g Ferrosulfat in 10 ccm Wasser gegeben. Nach kurzem Kühlen mit Eis wurde der Niederschlag mit pyridin-haltigem Wasser gewaschen und rasch getrocknet. Abgeschrägte Prismen von grünstichig blauem Strich. Ausbeute 2.5 g.

0.0498 g Sbst.: 0.1150 g CO<sub>2</sub>, 0.0204 g H<sub>2</sub>O. — 0.3031 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Kalilauge 13 ccm n/10-HCl.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Fe, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. C 63.15, H 4.42, Pyr 34.67.

Gef. „ 62.98, „ 4.58, „ 33.90.

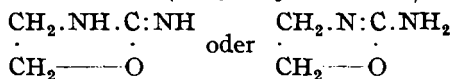
## 162. Lothar Birckenbach und Martin Linhard: Über Reaktionsprodukte von $\alpha, \beta$ -Jod-isocyanaten. (Zugleich XIV. Mitteil. über Pseudohalogene.)

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 3. März 1931.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Anlagerung des Mischhalogens Jod-oxycyan (J.NCO) an Olefine gezeigt. Dieser Reaktion kommt eine weitere, allgemeine Bedeutung zu wegen der zahlreichen Möglichkeiten, aus den als Anlagerungsprodukten gewonnenen  $\alpha, \beta$ -Jod-isocyanaten in glatt verlaufenden Reaktionen Reihen von Verbindungen zu erreichen, die bislang nicht oder schwer erhältlich waren. Solchen Austausch des Jods oder Oxycyans gegen andere Gruppen und deren weitere Überführung sollen nachfolgende Beispiele veranschaulichen, deren Zahl sich leicht vermehren ließe. Da diese Reaktionsprodukte, wie Harnstoffe und Oxazoline bzw. deren Salze, zumeist gut krystallisieren und in gewissen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, dürfte sich das Verfahren auch zur Isolierung und Charakterisierung von Olefinen eignen.

Produkte aus [ $\beta$ -Jod-äthyl]-isocyanat: Der daraus beim Einleiten von Ammoniak entstehende [ $\beta$ -Jod-äthyl]-harnstoff geht beim Erwärmen mit Wasser in Lösung, krystallisiert aber beim Abkühlen nicht wieder aus; beim Abdampfen wird vielmehr das Jodhydrat einer starken Base erhalten, die nach Eigenschaften und Schmp. des Pikrates identisch ist<sup>2)</sup> mit 2-Amino-oxazolin (Äthylen-*ps*-harnstoff):



<sup>1)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. 64, 961 [1931]. Dtsch. Reichs-Pat. 521986.

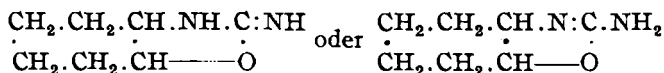
<sup>2)</sup> Fromm, A. 442, 140 [1925]; Gabriel, B. 22, 1150 [1889].

Dieser Körper wurde zum erstenmal von Gabriel<sup>2)</sup> auf ähnlichem Wege dargestellt, nämlich durch Erwärmen einer wäßrigen Lösung von  $\beta$ -Bromäthyl-amin-Bromhydrat und Kaliumcyanat, eine Reaktion, die, wie schon Gabriel annahm, über den [ $\beta$ -Brom-äthyl]-harnstoff geht. Unter seinen Versuchs-Bedingungen konnte der Harnstoff natürlich nicht isoliert werden<sup>3)</sup>.

Auf Zusatz von Anilin krystallisiert aus einer [ $\beta$ -Jod-äthyl]-isocyanat-Äther-Lösung: *N*-[ $\beta$ -Jod-äthyl]-*N'*-phenyl-harnstoff.

Produkte aus [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat: Wie es in ätherischer Lösung mit Ammoniak sofort quantitativ [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff liefert, so wird es durch Anilin langsamer, aber ebenso vollständig in *N*-[2-Jod-cyclohexyl]-*N'*-phenyl-harnstoff übergeführt. Mit Phenyl-hydrazin entsteht analog [2-Jod-cyclohexyl]- $\beta$ -phenyl-semicarbazid. Noch viel langsamer erfolgt die Anlagerung von Alkoholen zu den entsprechenden [2-Jod-cyclohexyl]-carbamidsäure-estern, und zwar um so mehr verzögert, je höher der Alkohol ist. Es wurden dargestellt der Methyl-, Äthyl- und Butyl-ester.

[2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in das Jodhydrat des 2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolins] oder Cyclohexen-*ps*-harnstoff:



Dieser Körper liefert mit Hypobromit ein schön krystallisierendes Dibrom-Produkt: 2-[Dibrom-amino]-[cyclohexano-4.5-oxazolin].

[2-Jod-cyclohexyl]-phenyl-harnstoff wird beim Verkochen mit Wasser analog in 2-[Phenyl-amino]-[cyclohexano-4.5-oxazolin]-Jodhydrat übergeführt und [2-Jod-cyclohexyl]- $\beta$ -phenyl-semicarbazid in [2- $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-[cyclohexano-4.5-oxazolin]-Jodhydrat.

Das, wie andere höhere Isocyanate, durch Wasser schwer angreifbare [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat kann ohne Jod-Ablösung mittels konz. Salzsäure quantitativ zum [2-Jod-cyclohexyl]-amin-Chlorhydrat verseift werden, dessen Jod weiterhin beim Kochen mit Silber-Lösung durch Hydroxyl ersetzt wird, wobei Salze des bereits bekannten [2-Oxy-cyclohexyl]-amins entstehen.

Bei keiner Umsetzung konnte das gleichzeitige Auftreten von zwei stereoisomeren Reaktionsprodukten beobachtet werden. Zu der Frage, ob es sich um *cis*- oder *trans*-Cyclohexen-Derivate handelt, wird folgendes bemerkt: [2-Oxy-cyclohexyl]-amin ist nach seinen Eigenschaften identisch mit dem von Brunel<sup>4)</sup> aus Cyclohexen-oxyd durch Einwirkung von Ammoniak dargestellten und nach seiner Genesis als „*cis*-2-Amino-cyclohexanol“ bezeichneten Körper. Nun ist aber nach neueren, experimentell gut fundierten Arbeiten<sup>5)</sup> das Cyclohexandiol-1.2 vom Schmp. 104°, das aus demselben Cyclohexen-oxyd in alkalischer Lösung erhalten wird, entgegen der Ansicht

<sup>3)</sup> Das 5-Brommethyl-Derivat der Base erhielt noch früher, ohne die Konstitution zu erkennen, Andreasch, Monatsh. Chem. 5, 40 [1884], durch Erwärmen der wäßrigen Lösung von [ $\beta$ ,  $\gamma$ -Dibrom-propyl]-harnstoff. <sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 6, 252 [1905].

<sup>5)</sup> van Loon, C. 1920, I 332; Böeseken, van Giffen u. Derx. C. 1921. I 811.

von Brunel ein *trans*-Derivat. Damit wird auch für das [2-Oxy-cyclohexyl]-amin (Schmp. des Chlorhydrates 175<sup>0</sup>), von Brunel ebenfalls aus Cyclohexen-oxyd in alkalischem Medium gewonnen, die *trans*-Stellung der funktionellen Gruppen äußerst wahrscheinlich. In der Reihe von Verbindungen: [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, -harnstoff, -phenyl-harnstoff, -phenyl-semicarbazid, -carbamidsäure-ester, -amin ist bei den einzelnen Überführungen keine Waldensche Umkehrung zu erwarten, wohl aber möglich bei der letzten Stufe vom [2-Jod-cyclohexyl]-amin zum [2-Oxy-cyclohexyl]-amin. Die Tatsache, daß beim [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff die funktionellen Gruppen miteinander in Reaktion treten und unter intramolekularer Jodwasserstoff-Abspaltung Cyclohexen-*ps*-harnstoff bilden, spricht dafür, daß die erstgenannten Körper der *cis*-Reihe angehören, ist aber freilich nach den neuesten Ansichten über die Anknüpfung eines heterocyclischen 5-Ringes an den Hexamethylen-Ring nicht völlig bindend<sup>6)</sup>.

Produkte aus [2 ↔ 3]<sup>6a)</sup> [Jod ↔ carbonimido]-1-propylbenzol: Es ließ sich wie das Cyclohexen-Derivat in die entsprechenden Abkömmlinge: Jod-carbamido-propyl-benzol, [4 ↔ 5] [Methyl ↔ phenyl]-2-amino-oxazolin, Jod-amino-propylbenzol, Oxy-amino-propyl-benzol überführen.

Schwieriger gestaltete sich die Antwort auf die Frage nach der Stellung der beiden funktionellen Gruppen in diesen Verbindungen. Sie konnte nur teilweise gelöst werden. Da wir die Fortsetzung dieser Arbeit nicht beabsichtigen, seien die Ergebnisse kurz mitgeteilt: An und für sich besteht die Möglichkeit für die Entstehung von 4 Isomeren, nämlich 2 Orts-Isomeren, je nachdem Jod oder Oxycyan dem Phenyl benachbart ist: 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>2</sup>-carbonimido-1-propyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(J).CH(NCO).CH<sub>3</sub>, und 1<sup>1</sup>-Carbonimido-1<sup>2</sup>-jod-1-propyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(NCO).CH(J).CH<sub>3</sub>, und von jedem zwei inaktive Stereoisomere wegen der beiden entstandenen optisch-aktiven Kohlenstoffatome.

Bei dem Jod-carbonimido-propyl-benzol ergaben sich keine Trennungsmöglichkeiten. Es wurde deshalb über das Jod-amino-propyl-benzol, das zur Auftrennung ebenfalls ungeeignet war, in das Oxy-amino-propyl-benzol übergeführt, von dem drei Isomere beschrieben sind, nämlich ein 1<sup>1</sup>-Amino-1<sup>2</sup>-oxy-propyl-benzol (A) von Emde und die beiden 1<sup>1</sup>-Oxy-1<sup>2</sup>-amino-1-propyl-benzole, das Nor-ephedrin (B) und das Nor-*ps*-ephedrin (C) von Nagai und Kanao. Die Schmp. sind nachstehend verzeichnet:

	(A)	(B)	(C)
freie Base .....	85 <sup>0</sup>	Blättchen aus Äther, 104—105 <sup>0</sup>	Blättchen aus Petroläther, 71 <sup>0</sup>
Chlorhydrat .....	170—171 <sup>0</sup>	Tafeln aus Wasser, 194 <sup>0</sup>	Nadeln aus Alkohol und Äther, 169 <sup>0</sup>

Aus dem gewonnenen Oxy-amino-propyl-benzol konnte in 30-proz. Ausbeute ein in Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat gewonnen werden, Schmp. 169<sup>0</sup>, wie das Nor-*ps*-ephedrin (C) von Nagai und Kanao.

Die daraus erhaltene Base schmolz jedoch auch nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther bei 76—78<sup>0</sup>. Sie wurde deshalb zur weiteren Charakterisierung mit *d*-Wein-

<sup>6)</sup> vergl. Englund, Journ. prakt. Chem. [2] 129, 1 [1931].

<sup>6a)</sup> ↔ soll die Unsicherheit in der Stellung ausdrücken.

<sup>7)</sup> Arch. Pharmaz. 247, 130 [1909], 249, 372 [1911]. <sup>8)</sup> A. 470, 157 [1929].

säure aufgespalten, wobei zuerst *l*-Base-*d*-Bitartrat kristallisierte. Die erhaltenen Daten in Gegenüberstellung zu jenen der japanischen Autoren sind:

	Nagai-Kanao:	Birkenbach-Linhard:
<i>l</i> -Base.....	Schmp. 77.5—78°	76—78°
	$[\alpha]_{20}^D$ —32.6°	—33.6°
<i>l</i> -Chlorhydrat .....	Schmp. 180—181°	179—181°
	$[\alpha]_{20}^D$ —42.7°	—43.2°
<i>l</i> -Base- <i>d</i> -Bitartrat .....	Schmp. 202°	202°

Die beiden Körper dürften demnach, trotz der erheblichen Differenz im Schmp. der *racem.* Base identisch sein. Auch die Tatsache, daß bei Oxydation mit Ferricyanalkalium nach Schmidt<sup>9)</sup> bei gewöhnl. Temperatur, wie bei Ephedrin, sofort der Geruch nach Benzaldehyd auftritt, spricht dafür, daß das Hydroxyl die  $\alpha$ -Stellung zum Benzolring einnimmt.

Es muß dahingestellt bleiben, ob der nur mehr sehr schwer zur Krystallisation zu bringende Rest sich ebenfalls aus Verbindungen der Nor-ephedrin-Reihe zusammensetzte oder auch solche der 1<sup>2</sup>-Amino-1<sup>2</sup>-oxy-propyl-benzol-Reihe enthielt. Im ersteren Fall würde sich das Verhalten des Jod-oxycyans vollkommen decken mit dem von Földi<sup>10)</sup> untersuchten *N*-Brom-benzolsulfomethylamid, das bei der Anlagerung an Propenyl-benzol nur Derivate des Ephedrins und *ps*-Ephedrins lieferte.

Das Mischungsverhältnis der Chlorhydrate läßt keinen Schluß auf die Konfiguration der ursprünglichen Jod-isocyanate zu, denn beim Austausch des Jods gegen Hydroxyl kann sehr wohl eine Waldensche Umlagerung eingetreten sein, wie sie in der homologen Ephedrin-Reihe in einem ähnlichen Falle von E. Schmidt<sup>11)</sup> tatsächlich festgestellt wurde. Daß aber auch schon in dem ursprünglichen [Jod-carbonimido]-propyl-benzol ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten des daraus mit Ammoniak gewinnbaren Harnstoffs.

Der Jod-harnstoff des Trimethyl-äthylens konnte analog wie [ $\beta$ -Jod-äthyl]-harnstoff durch kurzes Erwärmen mit Wasser in 4.5-Trimethyl-2-amino-oxazolin übergeführt werden. Die in Wasser und den meisten organischen Solvenzien leicht lösliche Base bildet lange Nadeln aus Äther. Ihr sehr hygroskopisches Chlorhydrat schmilzt bei ca. 143°, das in langen Nadeln kristallisierende Pikrat bei 222—223°. Wegen Unsicherheit der Stellung einer Methyl-Gruppe wird auf nähere Charakterisierung der Substanzen verzichtet.

Übersicht

über die Typen der 26 beschriebenen, davon 19 neuen Verbindungen:

:C.NH.CO.NH <sub>2</sub>	:C.NH.CO.NH.R	:C.NH.CO.NH.NH.R
:C.J	:C.J	:C.J
:C.N:C.NH <sub>2</sub>	:C.N:C.NH.R	:C.N:C.NH.NH.R
:C—O	:C—O	:C—O
:C.N:C.NBr <sub>2</sub>		
:C—O		
:C.N.CO.OR	:C.NH <sub>2</sub>	:C.NH <sub>2</sub>
:C.J	:C.J	:C.OH

<sup>9)</sup> Arch. Pharmaz. 252, 90 [1914]

<sup>10)</sup> B. 63, 2257 [1930].

<sup>11)</sup> Arch. Pharmaz. 252, 118 [1914].

**Beschreibung der Versuche.**

(Mitbearbeitet von Dipl.-Ing. M. Stephan.)

2-Amino-oxazolin-Pikrat,  $C_3H_6ON_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .

1.0286 g  $[\beta\text{-Jod-äthyl}]\text{-harnstoff}$  wurden mit 20 ccm Wasser erwärmt, in der erhaltenen Lösung unter Eiskühlung 10 g Ätzkali gelöst und das freie Amino-oxazolin 6-mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäure orangegelbe, glänzende, mikroskopische Prismen von 2-Amino-oxazolin-Pikrat. Ausbeute 0.8594 g = 57%. Schmp. 187–188°.

0.1500 g Stbst.: 30.5 ccm N (16°, 701 mm).

 $C_9H_9O_6N_3$ . Ber. N 22.20. Gef. N 25.15.

*N*- $[\beta\text{-Jod-äthyl}]\text{-N}'\text{-phenyl-harnstoff}$ ,  $J \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , krystallisiert aus einer  $[\beta\text{-Jod-äthyl}]\text{-isocyanat-Lösung}$  auf Zusatz von Anilin in flachen, stumpfen Nadeln, löst sich leicht in Aceton, mäßig in Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Wasser, worin er unlöslich ist, wieder ausgefällt; kaum löslich in Äther. Schmp. nach dem Umfällen aus Aceton + Äther 156<sup>012)</sup>.

0.2395 g Stbst.: 0.03312 g  $CO_2$ , 0.8647 g  $H_2O$ . $C_9H_{11}ON_2J$ . Ber. C 37.24, H 3.82, Gef. C 37.71, H 4.04.

*N*- $[2\text{-Jod-cyclohexyl}]\text{-N}'\text{-phenyl-harnstoff}$ ,  
 $J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Eine ätherische ca.  $n/3$ - $[2\text{-Jod-cyclohexyl}]\text{-isocyanat-Lösung}$  wurde mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Einige Stdn. darauf setzte die Krystallisation des Phenyl-harnstoffs in farblosen, großen, strahligen Drusen ein. Nach einigen Tagen wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Schmp. 127°. Ausbeute: 90%. Der Körper krystallisiert aus Benzol im Laufe eines Tages in großen Krystallen vom gleichen Schmp. und löst sich in Chloroform, wenig in warmem Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Wasser.

0.3385 g Stbst.: 25.6 ccm N (18°, 716 mm).

 $C_{13}H_{17}ON_2J$ . Ber. N 8.14, Gef. N 8.34. $[2\text{-Jod-cyclohexyl}]\text{-}\beta\text{-phenyl-semicarbazid}$ , $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot J$ 

Zur  $[2\text{-Jod-cyclohexyl}]\text{-isocyanat-Lösung}$  aus 20.0 g Silbercyanat, 20.0 g Jod, 6.7 g Cyclohexen wurden nach der Filtration von den Silber-salzen 9 g Phenyl-hydrazin gegeben. Im Laufe von 24 Stdn. krystallisierte das Phenyl-semicarbazid in klaren, warzigen Drusen. Schmp. 130°, nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 133°. Farb- und geruchlose, flache Nadeln. Löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Äther, nicht in Wasser. Ausbeute: 24 g = 85%.

0.2117 g Stbst.: 23.2 ccm N (16°, 710 mm).

 $C_{13}H_{18}ON_3J$ . Ber. N 11.70, Gef. N 12.10.

<sup>12)</sup> vergl. B. 62, 2268 [1929]. Der dort angegebene Schmp. 152° ist mit der nicht umkrystallisierten Substanz ausgeführt.

[2-Jod-cyclohexyl]-carbamidsäure-äthyl-, -methyl-  
und -butyl-ester,  $J.C_6H_{10}.NH.CO.OR.$

Eine verd. ätherische Lösung des Isocyanats, wie sie für Darstellung des Phenyl-harnstoffs zur Verwendung kam, zeigte nach Zugabe von 3 ccm absol. Äthylalkohol erst nach 2 Wochen eine geringe Krystall-Abscheidung und immer noch starken Isocyanat-Geruch, der erst nach weiteren 2 Wochen verschwand. Das zum größten Teil gelöste Reaktionsprodukt konnte durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkrystallisieren rein gewonnen werden. Schneller und quantitativ wurde es sogleich rein erhalten aus destilliertem Isocyanat und Alkohol ohne Lösungsmittel. Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen erstarrte das Gemisch nach 2 Stdn. und Tags darauf war der Krystallkuchen geruchlos.

[2-Jod-cyclohexyl]-carbamidsäure-äthylester löst sich leicht in Chloroform, in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, gut in Alkohol, Äther. Durch Umkrystallisieren aus viel Wasser, in dem er sich bei 100° wenig, bei 20° nicht löst, wird der Ester in sehr feinen, doppelbrechenden Nadelchen erhalten vom Schmp. 120°. Mehr empfiehlt sich für die Reinigung Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Während er sich hierbei bei raschem Wasser-Zusatz als Öl ausscheidet, erscheint der Ester bei vorsichtiger, tropfenweiser Wasser-Zugabe ebenfalls in feinen Nadeln; Schmp. 120°.

4.330 mg Sbst.: 5.760 mg  $CO_2$ , 2.175 mg  $H_2O$ . — 3.925 mg Sbst.: 0.1739 ccm N (23°, 704 mm).

$C_8H_{16}ON_2J$ . Ber. C 36.35, H 5.43, N 4.71.

Gef. „ 36.28, „ 5.62, „ 4.73.

In gleicher Weise wurden bei Verwendung äquivalenter Mengen Methylalkohol und Butylalkohol die entsprechenden Carbamidsäure-methyl- bzw. -butyl-ester dargestellt. Während die Probe mit Methylalkohol ebenfalls nach 2 Stdn. erstarrte, trat beim Ansatz mit Butylalkohol erst nach 1 Tage Krystallisation ein. Nach 2 Tagen war auch hier die Reaktion vollständig. Schmp. der auf gleiche Art gereinigten Präparate: 135° für den Carbamidsäure-methyl-, 84° für den Carbamidsäure-butylester.

0.3957 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 707.5 mm).

$C_8H_{14}O_2NJ$ . Ber. N 4.95. Gef. N 4.90.

0.1185 g Sbst.: 0.1760 g  $CO_2$ , 0.0665 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}O_2NJ$ . Ber. C 40.61, H 6.21, Gef. C 40.51, H 6.27.

Bei der Reinigung der drei Ester machte sich der Einfluß der Größe der Alkylgruppe auf die Löslichkeit auffallend bemerkbar. Während zum Lösen von 1 g Methyl-Derivat ca. 20–25 ccm absol. Alkohol benötigt wurden, löste sich die gleiche Menge des Äthyl-Derivates bereits in 12 ccm, und für 1 g des Butyl-Körpers genügten bereits 4 ccm. Entsprechend dieser großen Löslichkeit und seinem niedrigsten Schmelzpunkt wird letzterer auch beim Fällen der alkohol. Lösung mit Wasser am leichtesten als Öl erhalten.

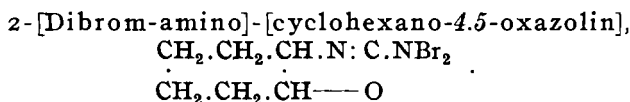
2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolin]  $CH_2.CH_2.CH.N:C.NH_2$   
(Cyclohexen-*ps*-harnstoff),  $CH_2.CH_2.CH - O$

8 g [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff wurden mit 300 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht (ca. 5 Stdn.). Die beim Abdampfen auf dem Wasserbade verbleibende, dicke Flüssigkeit zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Sie wurde daher wieder mit 50 ccm Wasser verdünnt

unter Eiskühlung 30 g Ätzkali zugegeben, das hierbei als Öl ausgeschiedene Oxazolin mit Äther aufgenommen und die alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Ätzkali getrocknete Äther-Lösung schied auch bei vorsichtigem Zusatz von Äther-Chlorwasserstoff das Chlorhydrat des Cyclohexen-*ps*-harnstoffs nur als zähes Öl ab, das aber bei 3-tägigem Stehen unter Äther in farblose Nadeln überging. Ausbeute annähernd quantitativ. Die hygroskopische Substanz schmilzt bei ca. 120°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, wenig in Aceton, nicht in Äther.

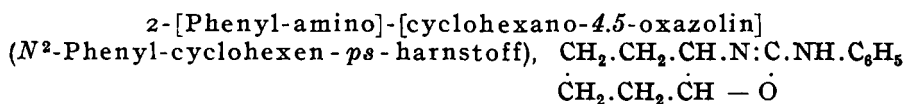
0,3238 g Sbst.: 18,26 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13)</sup>. Ber. 18,59 ccm.

Das freie Oxazolin hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als farbloses Öl von stark alkalischer Reaktion, das in den meisten organischen Mitteln leicht löslich ist und nach mehrtägigem Stehen krystallin erstarrt. Sein Pikrat, aus den ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure in kanariengelben Nadeln erhalten, schmilzt bei 202°.



Eine konz. wäßrige Lösung von Cyclohexen-*ps*-harnstoff-Chlorhydrat wurde unter Eiskühlung so lange mit  $n_{1/1}$ -KOBrlösung versetzt, als weitere Fällung eintrat. Die zunächst ölige Abscheidung krystallisierte nach wenigen Minuten. Die abgesaugten Krystalle wurden in kaltem Alkohol gelöst und daraus mit Wasser gefällt. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser fällt das Dibromprodukt hierbei sogleich in tannenzweig-ähnlichen Aggregaten. Frisch gefällt ist es blaßgelb, färbt sich aber an der Luft unter Zersetzung gelb und dann braun. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in verd. Salzsäure. Von organischen Solvenzien ist die Löslichkeit beträchtlich in Alkohol, Aceton, mäßig in Äther. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen kurz über dem Schmp. von 97°, sie färben sich braun bei 90°. Mit schwefliger Säure erfolgt Reduktion, mit Kaliumjodid-Lösung Ausscheidung von 4 Jod, entsprechend der Hydrolyse zu unterbromiger Säure und 2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolin]. Dieses, bzw. sein Pikrat vom Schmp. 202°, wurde tatsächlich zurückerhalten, wenn der Dibrom-Körper mit schwefliger Säure reduziert, die Lösung alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und mit Pikrinsäure gefällt wurde. Hierdurch und durch die Ausscheidung von 4 Jod pro Mol. ist bewiesen, daß es sich bei dem Brom-Körper tatsächlich um ein Substitutions- und nicht um ein Additions-Produkt an die Doppelbindung handelt.

Titration des aus saurer Jodkalium-Lösung ausgeschiedenen Jods. 0,2206 g Sbst.: 29,60 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. 29,60 ccm.



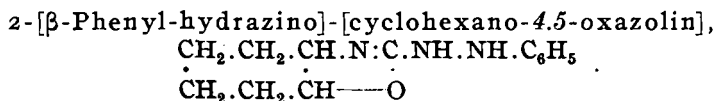
1 g *N*-[2-Jod-cyclohexyl]-*N'*-phenyl-harnstoff wurde mit 50 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht (6 Stdn.). Die erkaltete Lösung von 2-[Phenyl-amino]-[cyclohexano-4.5-oxazolin]-Jodhydrat schied beim Ver-

<sup>13)</sup> Potentiometriert in schwach schwefelsaurer Lösung.

setzen mit KOH in der Kälte das freie Oxazolin in weißen, mikro-krystallinen, verwachsenen Blättchen aus. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus heißem verd. Alkohol 123°. Ausbeute 0.6175 g = 98%. Die Substanz löst sich gut in Alkohol, Äther, kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, dagegen leicht in verd. Salzsäure. Die heiße wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch.

0.1934 g Subst.: 23.00 ccm N (18°, 713.4 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ . Ber. N 12.96, Gef. N 13.05.



5.00 g [2-Jod-cyclohexyl]- $\beta$ -phenyl-semicarbazid wurden mit Wasser verkocht. Die nach 4 Stdn. erhaltene klare Lösung wurde eingeeengt und zur Bestimmung der Ausbeute mit Pikrinsäure in geringem Überschuß versetzt (3.3 g). Das Pikrat krystallisierte beim Vermischen der heißen wäßrigen Lösungen in mikroskopischen, kanariengelben Nadelbüscheln. Schmp. 175°, unverändert beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Ausbeute 5.7 g = 89%.

Das freie Oxazolin wurde auf Zusatz von Ätzkali zur Lösung des Jodhydrats als braunes Öl gefällt, das langsam erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol + Wasser wurde es in braunroten Spießen erhalten. Schmp. 126—127°. Aus der wäßrigen Lösung des unten beschriebenen Chlorhydrates fiel es auf Zusatz der berechneten Menge  $n/_{10}$ -Kaliumcarbonat fast farblos. Schmp. 127°. Löslich in Alkohol, wenig in Äther, sehr wenig in Wasser. Die heiße wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch.

Das Chlorhydrat fällt aus der alkohol. Lösung des Oxazolins auf Zusatz von Äther-Chlorwasserstoff in farblosen, glänzenden, ungefähr quadratischen Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, nicht in Äther. Schmp. 170°.

0.2343 g Subst.: 8.72 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13</sup>). Ber. 8.75 ccm.

[2-Jod-cyclohexyl]-amin-Chlorhydrat,  $J.C_6H_{10}.NH_2, HCl$ .

4.79 g [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die sofort beginnende Kohlensäure-Abgabe steigerte sich auf dem Wasserbade, und nach ein paar Stdn. war das Öl gelöst. Die beim Abdampfen resultierende Krystallmasse lieferte, in 10 ccm Methylalkohol gelöst, beim langsamen Verdünnen dieser Lösung mit Äther das Chlorhydrat in mikro-krystallinen doppelbrechenden Blättchen. Ausbeute 4.70 g = 94%. Aus der Mutterlauge ließen sich beim Verdunsten noch 0.20 g gewinnen. Die Umsetzung ist also quantitativ. Jodwasserstoff wird nicht abgespalten. Der Schmp. 157—159° änderte sich bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther nicht. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Alkohol, gut in Chloroform, sehr wenig in Aceton, nicht in Tetrachlorkohlenstoff, Äther.

0.2917 g Subst.: 14.60 ccm N (18°, 722 mm). — 0.2707 g Subst.: 10.50 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13</sup>).

$C_6H_{13}NClJ$ . Ber. N 5.39, Cl 13.56. Gef. N 5.56, Cl 13.75.



[2-Oxy-cyclohexyl]-amin-Chlorhydrat,  $\text{HO.C}_6\text{H}_{10}.\text{NH}_2$ , HCl.

Der Lösung von 2.0919 g [2-Jod-cyclohexyl]-amin-Chlorhydrat in 50 ccm Wasser wurden 2 Äquiv.  $n/1$ -Silbernitrat (16.00 ccm) zugegeben und  $1/4$  Stde. zum Sieden erhitzt. Die abfiltrierten Silbersalze wogen 3.0223 g (ber. 3.0251 g AgJ + AgCl). Aus dem Filtrat wurde nach Zusatz von Ätzkali das entstandene [2-Oxy-cyclohexyl]-amin mit viel Äther erschöpfend ausgezogen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Ätzkali durch Äther-Chlorwasserstoff gefällt. Es wurden erhalten 1.163 g (ber. 1.213 g) weiße, äußerst feine Krystalle. Schmp. 174—175<sup>0</sup>, der sich durch Umfällen aus Alkohol und Äther nicht erhöhte. Sie lösen sich leicht in Wasser, gut in Alkohol, nicht in Äther. Aus Alkohol und Aceton krystallisiert die Substanz in mikro-krystallinen, doppelbrechenden, rautenförmigen Blättchen. Die Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther und der Schmelzpunkt stimmen demnach überein mit jenen der von Brunel aus Cyclohexen-oxyd und Ammoniak erhaltenen Substanz.

0.1116 g Sbst.: 7.40 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13</sup>). Ber. 7.36 ccm.

[I<sup>1</sup> ↔ I<sup>2</sup>] [Jod ↔ amino]-1-propyl-benzol-Chlorhydrate,  
J.C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>.NH<sub>2</sub>, HCl.

Jod-carbonimido-propyl-benzol gibt beim Übergießen mit 30-proz. Salzsäure langsam Kohlensäure ab, und das schaumige Gemisch verwandelt sich in 24 Stdn. in eine feuchtklumpige, mikro-krystalline Masse. Nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali werden dem gelbbraunen Produkt Verunreinigungen, wie Propyl-benzol, Salzsäure, Jod, durch mehrmaliges Ausziehen mit einem Gemisch von 1 Vol. Aceton und 2 Vol. Äther entzogen, bis es weiß ist. Die entstandenen Chlorhydrate sind darin fast unlöslich. Nur wenn das Rohprodukt vor der Extraktion noch erhebliche Mengen Feuchtigkeit enthielt, konnten durch Verdunsten der Auszüge noch nennenswerte Anteile von Chlorhydrat erhalten werden.

Angewandt: Jod-carbonimido-propyl-benzol aus 50 g J, 24 g Propenyl-benzol, 35 ccm konz. Salzsäure. Erhalten: 54 g Chlorhydrat, ber. 58.6 g = 92%. Analyse des nicht weiter gereinigten Produktes: 0.2206 g Sbst.: 0.2930 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O. — 0.3195 g Sbst.: 14.00 ccm N (20<sup>0</sup>, 705.0 mm). — 0.2586 g Sbst.: 8.71 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NClJ. Ber. C 36.30, H 4.40, N 4.71, Cl 11.92.

Gef. „ 36.24, „ 4.93, „ 4.73, „ 11.95.

Versuche zur Trennung der Isomeren durch fraktionierte Fällung ihrer alkohol. Lösung mit Äther oder durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton ergaben kein brauchbares Resultat, zumal da wegen des unscharfen, von der Dauer des Erhitzens abhängigen Zers.-Pkt. 140—170<sup>0</sup> kein gutes Kriterium zur Verfolgung der Trennung gegeben war.

[I<sup>1</sup> ↔ I<sup>2</sup>] [Oxy ↔ amino]-1-propyl-benzol-Chlorhydrate,  
HO.C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>.NH<sub>2</sub>, HCl.

Der Austausch des Jods des Jod-amino-propyl-benzols gegen Hydroxyl wurde bewirkt durch heißes Wasser. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit der 10-fachen Menge Wasser wurden ausgetauscht nach 9 Stdn. 83.7%, nach 15 Stdn. 92.1% des Gesamt-Jods. Zur Beschleunigung der Reaktion durch Neutralisation des Jodwasserstoffs wurde in späteren Versuchen der Lösung von Zeit zu Zeit Kaliumcarbonat zugesetzt, jedoch

immer nur so viel, daß die Lösung sauer blieb, da in alkalischem Medium Nebenreaktionen eintraten. In der erkalteten wäßrigen Lösung wurden — wegen der beträchtlichen Löslichkeit der freien Basen in Wasser —  $\frac{2}{3}$  des Wasser-Gewichts Ätzkali gelöst, das nicht krystallisierende Öl der größtenteils ausgeschiedenen Basen vollständig ausgeäthert und mit Chlorwasserstoff gefällt.

Die Chlorhydrate fallen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Ätzkali getrocknete Äther-Lösung in der Regel als Öl, das Tage lang sich nicht verfestigt. Krystalline Fällung erhält man auf folgende Weise: Zur Äther-Lösung der Basen gibt man unter lebhaftem Schütteln eine kleine Portion absolut-ätherische Lösung von Chlorwasserstoff und wartet, bis sich die ausgeschiedene ölige Trübung, eventuell nach Impfen, in Nadelchen verwandelt hat. Es gelingt so, selbst das leichter lösliche Chlorhydrat, das bei der Fällung für sich allein immer nur als Öl erhalten wird und erst nach Tagen oder Wochen vollständig erstarrt, sogleich in fester Form zu gewinnen, da es offenbar in den dünnen Schichten, in denen es sich auf den Nadeln des schwerer löslichen absetzt, rasch krystallisiert.

Aus 11.577 g Jod-amino-propyl-benzol-Chlorhydrat wurden erhalten 6.294 g Oxy-amino-propyl-benzol-Chlorhydrat. Ber. nach Abzug der für die Titration entnommenen Mengen 6.327 g = 99.5%. — 0.1917 g Sbst.: 0.4030 g CO<sub>2</sub>, 0.1261 g H<sub>2</sub>O. — 0.1467 g Sbst.: 7.80 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub><sup>13</sup>). Ber. 7.82 ccm.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ONCl. Ber. C 57.58, H 7.52 Cl 18.90.

Gef. „ 57.34, „ 7.36, „ 18.85.

1<sup>1</sup>-Oxy-1<sup>2</sup>-amino-1-propyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>.

Das erhaltene Gemisch von isomeren Chlorhydraten zeigte aus verschiedenen Darstellungen einen schwankenden, unscharfen Schmp. von 130—140°. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol oder Aceton oder der fraktionierten Fällung der alkohol. Lösung mit Äther wurde ein Produkt gewonnen, das in langen, feinen Nadeln krystallisierte und schließlich seinen Schmp. von 169° nicht änderte. Der rein gewonnene Anteil betrug etwa  $\frac{1}{3}$  des Gesamt-Gemisches; er löst sich spielend in Wasser, mäßig in konz. Salzsäure, sehr wenig in kaltem Aceton und ist unlöslich in Äther.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base in der für das Gemisch der Chlorhydrate angegebenen Weise gewonnen. Sie verblieb beim Verdunsten ihrer wasser-freien, ätherischen Lösung unter Feuchtigkeits-Ausschluß in schön ausgebildeten, farblosen, doppelbrechenden Blättchen oder Prismen. Ausbeute 6.36 g Chlorhydrat = 4.99 g Base = 97%. Die geruchlose Substanz vom Schmp. 76—78° löst sich spielend in Alkohol, Aceton, Chloroform, ziemlich gut in Wasser und selbst in Äther von —80°.

Mit Salzsäure läßt sie sich unter Verwendung von Methylrot titrieren. 0.2003 g Sbst.: 13.10 ccm  $n_{10}$ -HCl. Ber. 13.25 ccm.

l-1<sup>1</sup>-Oxy-1<sup>2</sup>-amino-1-propyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>: Gleiche Gewichtsteile von 1<sup>1</sup>-Oxy-1<sup>2</sup>-amino-1-propyl-benzol und d-Weinsäure wurden in dem 60-fachen Vol. des Basen-Gewichts heißem Alkohol gelöst. Die Lösung schied zunächst Blättchen und nach einigem Stehen feine Nadeln ab. Die Blättchen erwiesen sich als l-Base-d-Bitartrat; Schmp. 202°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol.

Daß es sich bei den Tartraten um saure Salze handelt, zeigen die Ausbeuten bei der Herstellung der freien Base nach der für das Gemisch der Chlorhydrate angegebenen Arbeitsweise. Die Base krystallisiert aus Äther in

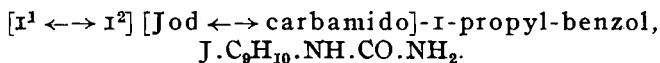
rechtwinkligen Tafeln; Ausbeute aus 4.94 g Bitartrat 2.38 g Base = 96%. Der Schmp. blieb auch nach mehrmaligem fraktioniertem Krystallisieren aus Äther 76—78°.

Das Drehvermögen wurde bestimmt mit einer Lösung von 1.6978 g Base in 25 ccm absol. Alkohol im 200-mm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = (-4.56^\circ \times 25) / (1.6978 \times 2) = -33.57^\circ.$$

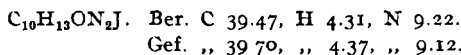
Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base durch Äther-Chlorwasserstoff hergestellt, aus Alkohol und Äther umgefällt, bildete rechteckige, stark doppelbrechende Blättchen mit einem Verwachsungs-Strich in der Diagonale. Schmp. 179—180°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-9.46^\circ \times 25) / (2.7354 \times 2) = -43.23^\circ \text{ in Wasser.}$$

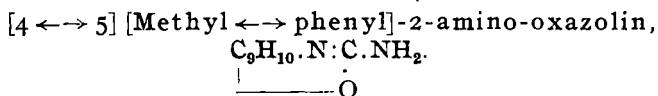


Beim Einleiten von Ammoniak in die eisgekühlte ätherische Lösung von [Jod-carbonimido]-propyl-benzol wurden die den Cyanaten entsprechenden Harnstoffe bei raschem Arbeiten als Öl, bei langsamem krystallisiert, in 80-proz. Ausbeute als Rohprodukt erhalten. Dieses zeigte, selbst wenn es aus destilliertem Cyanat dargestellt wurde, stets einen unscharfen Schmp. 70—90°. Durch Lösen in möglichst wenig Methylalkohol und langsames Verdünnen dieser Lösung mit Wasser konnte daraus ein einheitlicher Harnstoff gewonnen werden, der bei vorsichtigem Arbeiten in äußerst kleinen, verzweigten Nadeln oder Drusen krystallisierte; Schmp. 105°. Die Rein-Ausbeute betrug dann nur mehr 45—50%.

3.970 mg Sbst.: 5.780 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O. — 4.530 mg Sbst.: 0.3875 ccm N (24°, 705 mm).

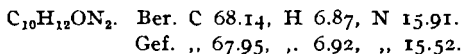


Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Alkohol, kaum in Wasser und Äther. Durch Ammoniak wird sie auch bei mehrstdg. Behandlung nicht verändert, im Gegensatz zu dem analogen, von Trimethyl-äthylen sich ableitenden Harnstoff.



5.2563 g Harnstoff vom Schmp. 105° wurden mit 50 ccm Wasser auf das Wasserbad gesetzt. In 20 Min. war alle Substanz gelöst. Nach dem Erkalten wurden auf Zusatz von verd. Natronlauge 2.858 g = 94% Krystalle vom Schmp. 157° ausgeschieden. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhalten 2.83 g Sbst. vom Schmp. 159°.

0.2859 g Sbst.: 0.7118 g CO<sub>2</sub>, 0.1770 g H<sub>2</sub>O. — 0.2426 g Sbst.: 34.40 ccm N (18°, 711 mm).



Die Base löst sich in Alkohol, wenig in Äther, kaum in kaltem, mäßig in kochendem Wasser, daraus sie beim Erkalten in langen, milchigen Nadeln krystallisiert.

Wurde dagegen der rohe Harnstoff, Schmp. 70—90°, mit Wasser verköcht, so resultierte ein Gemisch von zwei Oxazolinen. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser konnte daraus neben dem Oxazolin, Schmp. 159°, ein leichter lösliches Isomeres, Schmp. 197°, gewonnen werden. Eine Zuordnung dieser Substanzen ist nicht mit Sicherheit vorzunehmen, wenn auch die Vermutung naheliegt, daß der Harnstoff, Schmp. 105°, und das Oxazolin, Schmp. 159°, der Chlorhydrat-Reihe vom Schmp. 169° angehören.

*d*-[4 ↔ 5] [Methyl ↔ phenyl]-2-amino-oxazolin: Zur Aufspaltung in ihre optischen Antipoden wurden 1.758 g Base, Schmp. 157°, und 1.501 g *d*-Weinsäure in 60 ccm warmem Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen schieden sich zu Sternen vereinigte, rechteckige Blättchen aus, denen eine Ecke fehlt, von *d*-Base-*d*-Bitartrat vom Schmp. 158—159°. Aus der wäßrigen Lösung des nochmals aus Alkohol umkrystallisierten Tartrates wurde die *d*-Base durch verd. Natronlauge freigesetzt. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen, dicken Prismen und schmilzt bei 188°.

$$[\alpha]_D^{20} = (1.24^\circ \times 25) / (0.6132 \times 2) = +25.3^\circ \text{ in absol. Alkohol.}$$

### 163. Georg Walter: Über die komplexen Metall-Thioharnstoff-Salze und eine nicht komplexe Arsen-Thioharnstoff-Verbindung.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. Januar 1931.)

#### I. Über die Beeinflussung der Gleichgewichte in der Lösung des Tri-thioharnstoff-cupro-chlorides durch Oxydationsmittel.

Unter den komplexen Metall-Thioharnstoff-Salzen sind die Cuproverbindungen<sup>1)</sup>, und zwar die Chloride, am besten definiert. Es sind drei Reihen von Thioharnstoff-cupro-chloriden bekannt. Diese Verbindungen wurden insbesondere von Kohlschütter<sup>2)</sup> einer eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogen, die den komplexen Charakter und die Konstitution dieser Körper, sowie die in der wäßrigen Lösung vorliegenden Gleichgewichte weitgehend aufgeklärt hat.

Die Konstitution des Mono-thioharnstoff-cupro-chlorides, dessen Bruttoformel von Kohlschütter als  $\text{CuThiCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> angegeben wird, steht noch nicht fest. Kohlschütter stellt für das Mono-thioharnstoff-cuprochlorid die Formeln  $[\text{CuThiCl}_2]$   $[\text{CuThiH}_2\text{O}]$  bzw.  $[\text{Cu}^{\text{Thi}_2}_{\text{H}_2\text{O}}]$   $[\text{CuCl}_2]$  zur Diskussion. Im Tri-thioharnstoff-cupro-chlorid  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  wird das  $[\text{CuThi}_3]'$  als komplexes Kation aufgefaßt, worin das Kupfer als Zentralatom mit der Koordinationszahl 3 fungiert.

Aus einer mäßig verdünnten<sup>3)</sup>  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung wird das Di-thioharnstoff-cupro-chlorid  $[\text{CuThi}_2\text{Cl}]$  durch Fällung mit Chlorkalium erhalten.

<sup>1)</sup> B. Rathke, B. 14, 1774 [1881], 17, 297 [1884]; A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 34, 62 [1903]; A. Rosenheim u. W. Stadler, ebenda 49, 1 [1906]; V. Kohlschütter, B. 36, 1151 [1903]; V. Kohlschütter u. C. Brittlebank, A. 349, 232 [1906]. <sup>2)</sup> Thi =  $\text{CSN}_2\text{H}_4$ .

<sup>3)</sup> Lösungen, die stärker als 4-proz. sind, liefern Gemische der Di- und Tri-Verbindung, bzw. die reine Tri-Verbindung.