

Beiträge zur Kenntnis der Isothiohydantoine und verwandter Körper

von

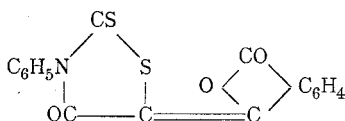
Dr. Franz Kučera.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Rudolf Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1913.)

Andreasch und seine Schüler haben eine ganze Reihe von Kondensationsprodukten von substituierten Rhodaninen mit Aldehyden hergestellt.¹ Ich untersuchte nun das Verhalten des Phtalsäureanhydrids, das in vielen Reaktionen Aldehyden ähnelt, gegen diese Körperklasse.

β -Phtalyl- ν -Phenylrhodanin.



Die berechneten Mengen Phenylrhodanin und Phtalsäureanhydrid wurden mit Eisessig und Essigsäureanhydrid gekocht. Es war keine Spur einer Einwirkung zu bemerken. Die Reaktion kam aber sofort in Gang, als wasserfreies Natriumacetat eingetragen wurde. Die Flüssigkeit färbte sich momentan dunkelrot und erstarrte binnen kurzer Zeit zu einer schwarzbraunen Krystallmasse. Die Reingewinnung des Phtalylrhodanins gestaltete sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 499; 25, 159; 26, 1191, 1209; 27, 1211, 1233; 29, 399; 30, 701; 31, 785, 891; 33, 941.

Alkohol sehr einfach. Auskochen mit Wasser entfernte das Acetat, Auskochen mit Alkohol die tiefbraun gefärbten Nebenprodukte. Man erhält den reinen Körper in Form von glänzenden, tiefgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkte 234°. Da ein Weiterwaschen mit Alkohol keine Änderung des Schmelzpunktes herbeiführte, wurde die Substanz der Analyse unterworfen.

Der Körper ist in Wasser und Äther fast unlöslich, wenig löslich in Eisessig, leichter in Aceton, leicht in Benzol und Chloroform.

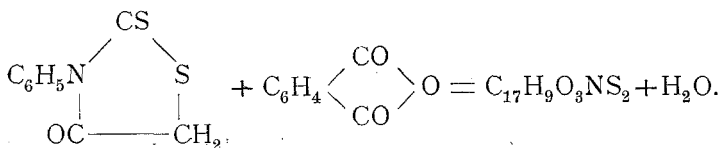
Analyse:

1. 0·1985 g Substanz gaben 0·4324 g CO₂ und 0·483 g H₂O, entsprechend 0·1179 g C und 0·00541 g H.
2. 0·6835 g Substanz gaben 27·0 cm³ N von 19° und 723·3 mm Barometerstand, entsprechend 0·03018 g N.

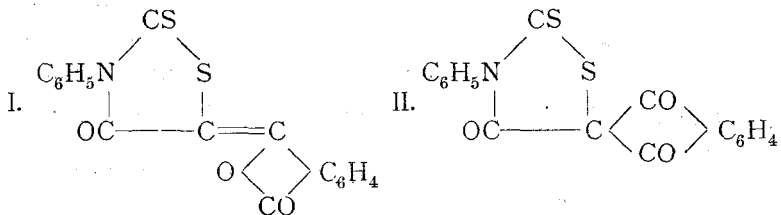
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₇H₉O₃NS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	60·13	59·92
H	2·68	2·72
N	4·14	4·41

Die Reaktionsgleichung wäre demnach:



Für die Konstitution des Körpers kommen aber zwei Formeln in Betracht:



Die größere Wahrscheinlichkeit hat die Formel I, da die Phtalylessigsäure ebenfalls jene Struktur aufweist.

Eine Entscheidung hoffte ich mit Hilfe des Phenylhydrazons treffen zu können. Eine Dihydrazinverbindung wäre für die Formel II beweisend. Hätte Phenylhydrazin im Überschusse kein oder nur eine Monohydrazinverbindung gebildet, so wäre die Formel I sehr wahrscheinlich geworden.

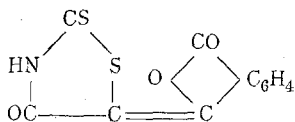
Die große Schwerlöslichkeit des Phtalylphenylrhodanins erschwerte aber das Arbeiten sehr bedeutend. Ich setzte daher die Studien am Phtalylrhodanin fort.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat bestimmt.

Lösungsmittel Benzol, Siedepunkt 79° , $K = 26 \cdot 7$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
40·03 g	0·9679 g	0·200°	320	339·25

ν -Phtalylrhodanin.



Der Arbeitsvorgang bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Rhodanin war der gleiche wie bei der Anwendung von Phenylrhodanin. Nur verlief die Reaktion noch leichter. Beim Zusatz des Acetats zur heißen Lösung der Komponenten trat nämlich ein heftiges Aufkochen ein und der Kolbeninhalt erstarrte. Nach völligem Abkühlen wusch ich wieder mit heißem Wasser und Alkohol. Der Körper läßt sich aber durch Waschen allein nicht reinigen. Denn die in größerer Menge entstehenden Nebenprodukte sind ebenfalls schwer löslich in Alkohol. Die reine Substanz ließ sich durch Umkrystallisieren des gereinigten Rohproduktes aus sehr viel Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gewinnen. Wichtig ist dabei ein schnelles Arbeiten und

ein rasches Abkühlen des Filtrats. Geschieht dies nicht, so verliert der Körper völlig die Fähigkeit, zu krystallisieren. Man erhält den Körper in Form von dünnen Blättchen, die in ihrer Farbe völlig mit gepulvertem Kaliumbichromat übereinstimmen. Die Substanz schmilzt unter starker Schwärzung bei 245°. Leichter und in größerer Menge gewinnt man den reinen Körper durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Eisessig. Man bekommt so große, prächtig bronzeartig schimmernde, braungelbe Krystallschuppen.

Analysen:

- I. 0·2113 g Substanz gaben 0·3878 g CO₂ und 0·0362 g H₂O, entsprechend 0·10567 g C und 0·00405 g H.
- II. 0·1712 g Substanz gaben 0·3134 g CO₂ und 0·0299 g H₂O, entsprechend 0·08548 g C und 0·00335 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₅O₃NS₂</u>	Gefunden	
		I	II
C	50·15	50·05	49·93
H	1·92	1·92	1·95

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Aceton.

Mit der aus Eisessig umkrystallisierten Substanz versuchte ich die Diphenylhydrazinverbindung herzustellen. 2 Mol Phenylhydrazin wurden in der dreifachen Menge 50prozentigen Eisessigs gelöst. Die Kondensation mit 1 Mol des Rhodanins wurde in Alkohol vorgenommen. Es genügte eine kleine Menge Alkohol, da das sonst schwer lösliche Phtalylrhodanin bei Gegenwart des Hydrazins in der Wärme rasch gelöst wurde. Nach einstündigem Kochen schieden sich beim Erkalten aus der sehr dunkel gefärbten Flüssigkeit körnige Krystalle ab, die unter Verwendung von Tierkohle aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurden und dann Büschel von haarförmigen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 183° ergaben. Der Körper erwies sich aber als S-frei.

Analysen:

- I. 0·2149 g Substanz gaben 23·40 cm^3 N bei 19·3° und 737·9 mm Barometerstand.
- II. 0·1850 g Substanz gaben, im Bajonetrohr verbrannt, 0·4777 g CO_2 und 0·0759 g H_2O , entsprechend 0·13027 g C und 0·00851 g H.
- III. 0·1151 g Substanz gaben, im offenen Rohre verbrannt, 0·0734 g H_2O , entsprechend 0·00823 g H (die Kohlenstoffbestimmung verunglückte).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden		
		I	II	III
C	70·53	—	70·41	—
H	4·24	—	4·60	4·22
N	11·79	12·28	—	—

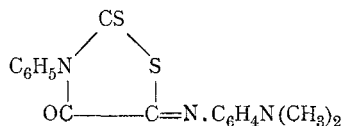
Der erhaltene Körper stellt demnach Phtalylphenylhydrazin dar, das nach Henriques den Schmelzpunkt 182 bis 183° hat.

Es war also durch die Einwirkung des Phenylhydrazins das sehr unbeständige Phtalylrhodanin gespalten worden. Die Frage nach der Konstitution ist also auf diese Weise nicht zu lösen.

Das rohe Phtalylrhodanin enthält bedeutende Mengen eines in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslichen Körpers, der mit Alkalien prächtig rote Lösungen gibt. Säuren entfärben und fällen eine amorphe, gelbe Substanz, die in Äther, Eisessig, Benzol leicht löslich ist. Die rote Lösung in Kalilauge gibt mit den meisten Schwermetallsalzen Fällungen. Magnesium-, Calcium-, Barium-, Zinksalze fällen blutrot, Bleisalze blau. In der Hitze sind einzelne der Niederschläge löslich, fallen aber beim Erkalten wieder amorph aus.

Es ist wohl anzunehmen, daß in dem Körper ein phtaleinähnliches Kondensationsprodukt des Rhodanins vorliegt. Leider mißlangen die Versuche, den Körper in analysenreiner Form zu gewinnen.

Weitere Untersuchungen behalte ich mir vor.

p-Dimethylaminoanilido- ν -Phenylrhodanin.

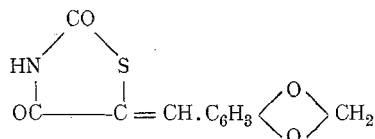
Nitrosodimethylanilin läßt sich wie ein Aldehyd mit Phenylrhodanin kondensieren. Äquimolekulare Mengen der beiden Stoffe wurden eine halbe bis 1 Stunde lang in essigsaurer Lösung am Wasserbad erwärmt. Kochen muß vermieden werden, da sonst der Nitrosokörper oxydierend wirkt und SO_2 entweicht. Beim Abkühlen scheidet sich aus der tiefrot gefärbten Flüssigkeit das Reaktionsprodukt in Form eines fast schwarz gefärbten Krystallmehles ab. Unter dem Mikroskop sieht man, daß die Krystalle dunkelrot sind. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich, schwer in Petroläther, Äther, gar nicht in Wasser. Die reine Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gewonnen. Sie stellt ein undeutlich krystallisiertes, dunkelbraunrotes Pulver dar, das unscharf bei 206° schmilzt.

Analysen:

- I. 0.1848 g Substanz gaben 0.4090 g CO_2 und 0.0823 g H_2O , entsprechend 0.1115 g C und 0.00922 g H.
 II. 0.1675 g Substanz gaben 17.16 cm^3 N bei 21° und 732.0 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}_2$	Gefunden	
		I	II
C	59.83	60.36	—
H	4.45	4.99	—
N	12.34	—	12.80

 β -Methylendioxybenzalsenfülessigsäure.

Die Kondensation von Piperonal mit Senfülessigsäure in Eisessig gab anfangs schlechte Ausbeuten. Bis 65% der Theorie

konnten aber erhalten werden, als die Kondensation unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat vorgenommen wurde. Schon nach einigen Minuten erstarrte der Kolbeninhalt. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper in Form von sehr feinen, orange gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 249° erhalten.

In Wasser und Äther ist der Körper fast unlöslich, mäßig löst er sich in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Eisessig.

Analyse:

0·2173 g Substanz gaben 0·4208 g CO_2 und 0·0556 g H_2O , entsprechend 0·11476 g C und 0·00624 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$	Gefunden
C	52·91	52·81
H	2·84	2·87

Dieses Kondensationsprodukt versuchte ich mit Lauge zu spalten. 2·5 g der Substanz wurden in 300 cm^3 Alkohol in der Hitze gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 5 g KOH versetzt. Es entstand sofort ein dicker, weißer Niederschlag, der unter dem Mikroskop ungemein feine, haarförmige Krystalle aufwies. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol resultierte ein weißes Pulver, das in Alkohol völlig unlöslich war. Wasser löste in der Hitze ziemlich leicht; Eisessig löste schon in der Kälte mit gelber Farbe. Bei 295° ist der Körper noch nicht geschmolzen.

$\text{FeCl}_3 + \text{NH}_3$ gab in seiner wässrigen Lösung keine Grünfärbung. Es war also in dem Körper keine freie —SH-Gruppe vorhanden; es lag, wie die Analyse zeigt, einfach das K-Salz der Methylendioxybenzalsenfülessigsäure vor.

Analyse:

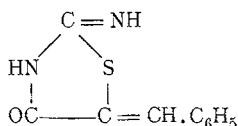
0·2346 g Substanz gaben 0·0696 g K_2SO_4 , entsprechend 0·03124 g K.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{NSK}$	Gefunden
K	13·34	13·31

Versuche, durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu faßbaren Spaltungsprodukten zu kommen, schlugen fehl. Ebenso ergebnislos verlief der Versuch der Spaltung mit wässrigem Barythydrat.

β -Benzalisothiohydantoin.



Der Körper wurde durch Kondensation der Komponenten (Isothiohydantoin und Benzaldehyd) mit Natronlauge erhalten. 5·8 g Hydantoin, in 50 cm^3 Wasser aufgeschwemmt, wurden durch 2·0 g NaOH in Lösung gebracht. Hierauf wurden 5·5 g Benzaldehyd unter starkem Schütteln eingetragen. Nach 2 Stunden wurde das Kondensationsprodukt mit HCl ausgefällt.

Das so gewonnene Produkt ist in Alkohol, Aceton, Äther fast unlöslich, sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Essigsäure und Benzoesäureäthylester. Aus Eisessig erhielt man schwach gelbliche Blättchen. Bei 280° beginnt die Substanz zu sintern; der Schmelzpunkt ist unscharf.

Durch Lösen in Natronlauge erhält man das Na-Salz in Form rein weiß gefärbter, flacher Krystallnadeln. Versucht man den Körper aber aus Wasser umzukristallisieren, so tritt Hydrolyse ein und man erhält wieder Benzalithiohydantoin.

Analysen:

- I. 0·1735 g Substanz gaben 0·3620 g CO_2 und 0·0627 g H_2O , entsprechend 0·10187 g C und 0·00703 g H.
- II. 0·2386 g Substanz gaben 30·25 cm^3 N bei 20·0° und 737·5 mm Barometerstand.

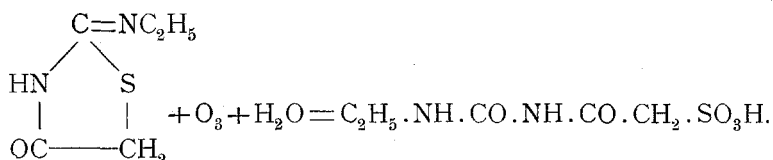
In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$	Gefunden	
		I	II
C	58·76	58·72	—
H	3·97	4·05	—
N	13·75	—	14·05

Oxydation von Äthylthiohydantoin.

Aus Thiohydantoin wurde durch Oxydation mit KClO_3 und HCl die Carbamidsulfonessigsäure (Allophanymethansulfosäure) dargestellt.¹ Es ließ sich daher beim Äthylthiohydantoin ein analoger Verlauf der Reaktion voraussetzen.

Die Gewinnung des Monoäthylthiohydantoin geschah auf die gewöhnliche Weise. Die äquimolekularen Mengen von Monoäthylthioharnstoff und Chloressigsäure wurden in wässriger Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe ammoniakalische Ag -Lösung nicht mehr schwärzte. Die so erhaltene Lösung von Äthylthiohydantoin wurde, ohne den Körper zu isolieren, mit dem gleichen Volumen konzentrierter HCl versetzt; in diese Lösung wurde dann bei 50 bis 60° $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingetragen.



Das Eintragen des Chlorats geschah so langsam, daß keine beträchtliche Chlorentwicklung eintreten konnte. Die Reaktion verlief aber durchaus nicht glatt. Es trat eine ziemlich starke Abscheidung vom BaSO_4 ein; etwa 23% des Hydantoin wurden auf diese Weise zerstört. Nun wurde aus der Lösung das gesamte Ba mit verdünnter H_2SO_4 ausgefällt, die Lösung zur Verjagung der HCl zur Trockne verdampft und mit aufgeschlemmtem BaCO_3 gekocht. In Lösung sollte jetzt nur das Ba -Salz der 1-Äthylallophanymethansulfosäure sein. Beim Eindampfen erhielt ich kleine, reguläre Krystalle, die sich aber als N -frei erwiesen.

Analyse:

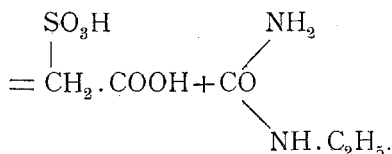
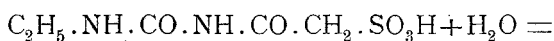
- I. 0·2239 g Substanz gaben 0·0691 g CO_2 und 0·0309 g H_2O ; entsprechend 0·01884 g C und 0·00346 g H .
- II. 0·2168 g Substanz gaben 0·0654 g CO_2 und 0·0275 g H_2O ; entsprechend 0·01783 g C und 0·00308 g H .
- III. 0·1409 g Substanz gaben 0·1116 g BaSO_4 , entsprechend 0·06568 g Ba .

¹ Andreasch, Monatshefte für Chemie, 1, 446.

In 100 Teilen:

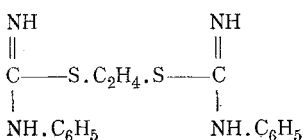
	Berechnet für	Gefunden		
	$C_9H_9O_3S \cdot Ba \cdot H_2O$	I	II	III
C	8·18	8·37	8·23	—
H	1·38	1·54	1·43	—
Ba	46·82	—	—	46·82

Es war also die 1-Äthylallophanymethansulfosäure beim Eindampfen mit den starken Mineralsäuren gespalten worden:

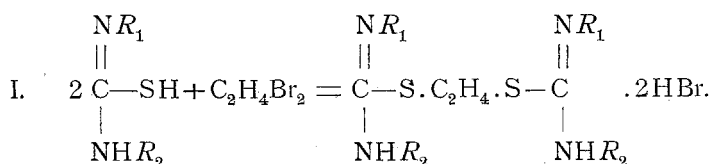


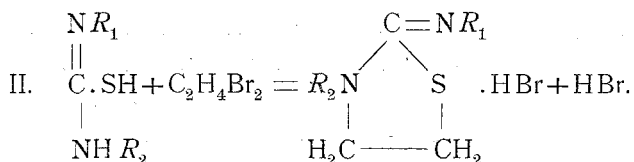
Um auch das zweite Spaltungsprodukt, den Monoäthylharnstoff, zu isolieren, dampfte ich die Mutterlauge des sulfonessigsauren Ba zur Trockene ein, nahm mit wenig absolutem Alkohol auf und fällte mit absolutem Äther. Durch Wiederlösen in Alkohol und abermaliger Fällung erhielt ich den reinen Harnstoff vom Schmelzpunkte 91° .

Äthylendi- ψ -Monophenylsulfoharnstoff.

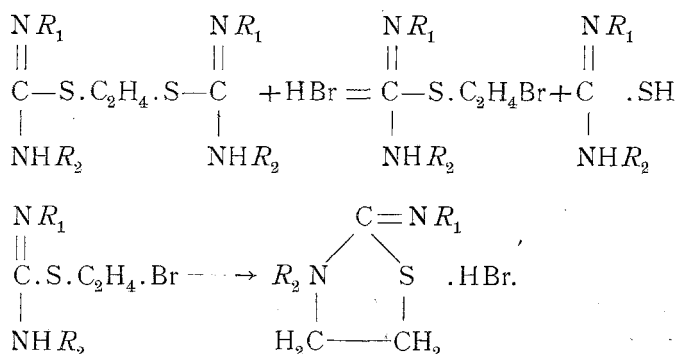


Thioharnstoffe vermögen nach den Untersuchungen von Will und Anderen mit Äthylenbromid auf zweierlei Weise in Reaktion zu treten:





Während beim ersten Prozeß der gesamte HBr gebunden wird, entweicht beim zweiten Prozeß die Hälfte des vorhandenen Br als HBr. Im allgemeinen kann man durch Wahl passender Temperaturen beide Reaktionen durchführen. Bei niedriger Temperatur entsteht die offene Kette, während höhere Temperatur den Ringschluß bewirkt. Die hierbei notwendige Aufspaltung der offenen Kette wird wahrscheinlich durch den HBr bewirkt:



Die beiden Prozesse I und II verlaufen aber meist mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Mitunter scheint überhaupt nur eine Reaktion realisierbar zu sein. So erhielt ich mit Diphenylthioharnstoff sofort Diphenyldihydroisothiohydantoin. Selbst wenn bei niedriger Temperatur (in Alkohol auf dem Wasserbade) kondensiert wurde. Andererseits scheint Äthylendi- ψ -Monophenylthioharnstoff nur sehr schwer das entsprechende Dihydrohydantoin zu geben.

Molekulare Mengen von Äthylendibromid und Monophenylthioharnstoff erhitzte ich nach gutem Mischen auf dem Ölbade. Bei 110° war völlige Verflüssigung eingetreten; bei 125° trat plötzlich ein heftiges Aufkochen ein, ohne daß aber HBr entwichen wäre. Der Versuch wurde unterbrochen; die völlig fest gewordene Masse zeigte mit NaOH und Bleiacetat keine

Schwärzung mehr. Es war also aller Harnstoff verbraucht worden. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierte ein Krystallmehl, das unter dem Mikroskop betrachtet, aus kurzen Nadeln bestand. Der Körper ist Br-hältig. Das Brom ist aber nicht an C gebunden, da es sich völlig mit alkoholischem AgNO_3 in der Kälte ausfällen läßt. Der Körper schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 220° . Alkohol und Eisessig löst in der Hitze ziemlich leicht, in Wasser und Äther ist der Körper wenig löslich.

Analyse:

- I. 0.2145 g Substanz gaben 0.3050 g CO_2 und $0.0791\text{ g H}_2\text{O}$; entsprechend 0.08318 g C und 0.00887 g H .
 II. 0.2256 g Substanz gaben 0.1718 g AgBr (Carius); entsprechend 0.07318 g Br .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2\text{Br}_2$	Gefunden	
		I	II
C	38.99	38.78	—
H	4.10	4.14	—
Br	32.47	—	32.40

Pikrat. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Wird eine heiße, alkoholische Lösung des Bromids mit einer konzentrierten Lösung von Na-Pikrat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der aber völlig amorph ist. Nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Alkohol krystallisiert der Körper, der jetzt schwer löslich geworden ist, in ungemein feinen, haarförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 201° . In Wasser und Äther fast unlöslich, wird der Körper von Aceton sehr wenig, reichlicher von Eisessig aufgenommen.

Analyse:

0.1659 g Substanz gaben $26.10\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 18.0° und 731.2 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{O}_6$	Gefunden	
N	17.80	17.84	

Oxydation. Die oben angenommene Konstitution des Körpers wurde durch die Oxydation bewiesen. Die Oxydation mit Br-Wasser führte nicht zum Ziele. Es resultierte ein reichlicher, flockiger Niederschlag, der völlig amorph war und auch aus Alkohol, Eisessig nicht krystallisierte. Der erhaltene Körper ist S- und Br-hältig. Bromwasser wirkte auch bei 100° nicht weiter ein.

Ein weiterer Versuch wurde mit Ba(ClO₃)₂ und Salzsäure vorgenommen. Das Bromid wurde in 20prozentiger HCl gelöst und durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge des Chlorats bei einer Temperatur von 50 bis 70° oxydiert. Die Flüssigkeit erfüllte sich allmählich mit einem Niederschlage, der unter dem Mikroskop Krystalle und amorphe Massen erkennen ließ. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten sehr feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln; leider war ihre Menge zu gering, um näher untersucht zu werden.

Das Filtrat des Niederschlages wurde zur Trockene verdampft; die erhaltenen, deutlich krystallinischen Massen wurden zur Entfernung der Verunreinigungen mit kaltem Alkohol behandelt und aus Wasser zweimal umkrystallisiert. Es wurden so glatte Nadeln eines Barytsalzes erhalten, das sich beim Trocknen bei 190° als wasserfrei erwies.

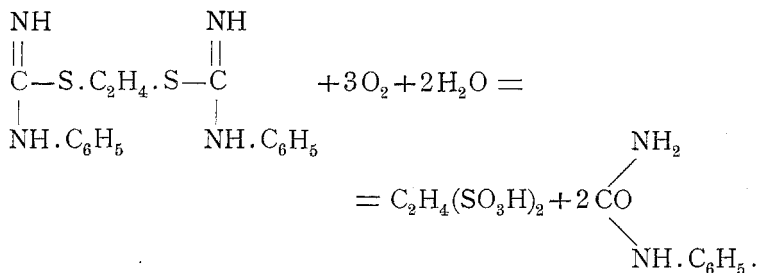
Analyse:

0·2025 g Substanz gaben 0·1451 g BaSO₄, entsprechend 0·08539 g Ba.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₂ H ₄ S ₂ O ₆ Ba	Gefunden
Ba.....	42·20	42·17

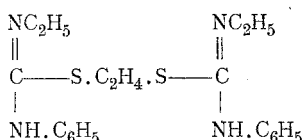
Die Oxydation war folgendermaßen verlaufen:



Das Auftreten der Äthylendisulfosäure beweist die oben angenommene Struktur des Kondensationsproduktes.

Die freie Base, die ich aus dem Bromid mit Natriumbicarbonat in Freiheit setzte, ist sehr unbeständig. Sie kristallisierte aus Alkohol in quadratischen Täfelchen, die sich aber nach kurzer Zeit unter Bildung von äußerst widerlich riechenden Produkten zersetzten. Von einer Analyse mußte abgesehen werden.

Äthylendi- ψ -Äthylphenylthioharnstoff.



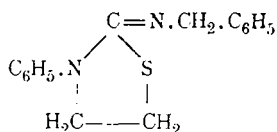
Die berechneten Mengen der Ausgangsprodukte wurden im Ölbad erhitzt. Bei 95° trat ein heftiges Aufkochen der Masse ein; nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer durchsichtigen, harzartigen Masse. HBr ist nicht entwickelt worden; die Thioharnstoffreaktion fiel negativ aus. Da die Masse aus Alkohol nicht recht kristallisieren wollte, fällte ich durch einen reichlichen Ätherzusatz. Die Auflösung und Fällung wurde zwecks Reinigung wiederholt. Es resultierten dicke, unregelmäßig begrenzte Prismen mit Pyramidenflächen an den Enden. Die Substanz schmolz bei 204 bis 205° unter starkem Schäumen. In Alkohol und Eisessig ist der Körper ziemlich leicht löslich; fast unlöslich ist er in Aceton, Chloroform, Äther. Wasser löst mäßig; aus der wässrigen Lösung erhält man äußerst dünne Nadeln.

Analyse:

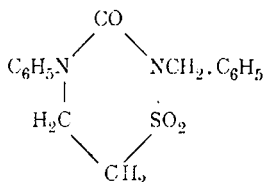
0·1944 g Substanz gaben 0·3127 g CO₂ und 0·0884 g H₂O; entsprechend 0·08528 g C und 0·00991 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₀H₂₈N₄S₂Br₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	43·76	43·87
H	5·16	5·10

***n*-Benzyl- γ -Phenyldihydrothiohydantoin.**

Äquimolekulare Mengen von symmetrischem Benzylphenylthioharnstoff und Äthylenbromid wurden im Ölbade auf 150 bis 165° bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist amorph und in heißem Wasser bis auf etwas unverändertes Äthylenbromid löslich. Letzteres wurde durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Aus der abgekühlten, mit Soda alkalisch gemachten Flüssigkeit nahm Äther das abgeschiedene Öl auf. Krystallisiert konnte dasselbe nicht erhalten werden. Daß wirklich das Dihydrohydantoin vorlag, zeigte die Oxydation.

Benzylphenyltaurocarbaminsäure-Anhydrid.

Die Oxydation wurde mit KClO_3 in 20prozentiger HCl bei 50 bis 60° vorgenommen. Die Reaktion verlief sehr glatt; erst beim Eintragen der letzten Menge KClO_3 trat ein schwacher Cl-Geruch auf. Die Flüssigkeit hatte sich dunkelbraungrün gefärbt und ein zäher, harziger Niederschlag war abgeschieden worden. Nach Beendigung des Oxydationsprozesses wurde stark mit Wasser verdünnt; dadurch wurde das Harz allmählich zäher, ohne aber seine Farbe zu ändern. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle resultierten rein weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 139 bis 140°.

Analyse:

0·1562 g Substanz gaben 0·3485 g CO_2 und 0·0691 g H_2O ; entsprechend 0·09505 g C und 0·00775 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2S$	Gefunden
C	60·70	60·85
H	5·10	4·97

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparate bestimmt.

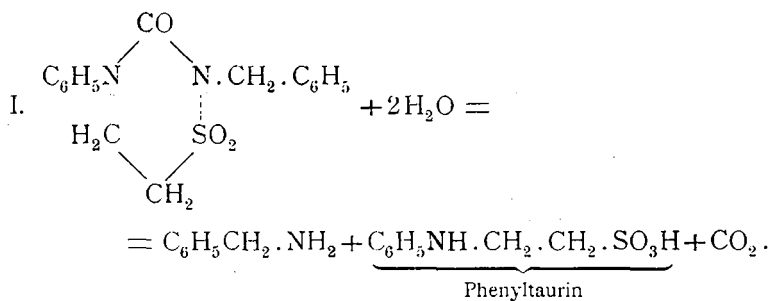
Lösungsmittel Eisessig; Siedepunkt 119° . $K = 25\cdot3$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes.	Molekulargewicht	
des Lösungs- mittels	der Substanz		gefunden	berechnet
40·35	0·9344	0·180°	330	316·30

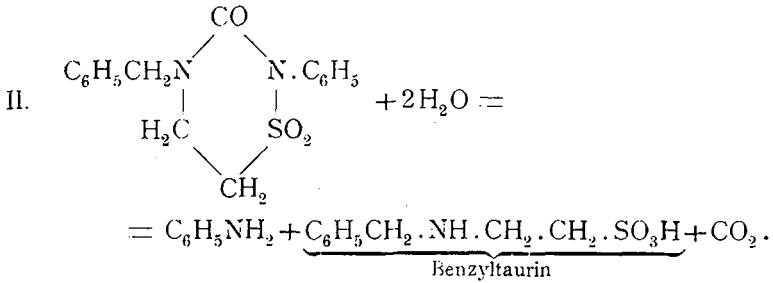
Der Körper ist in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich; fast unlöslich in Äther, gar nicht löslich in Wasser und Petroläther.

Es wurde also tatsächlich, wie in den Versuchen mit dem Dihydrodiphenylthiohydantoin,¹ die entsprechende Sulfosäure in Form ihres inneren Anhydrids abgeschieden.

Dem Körper können auf Grund seiner Bildung und seiner Analysen nur eine der beiden untenstehenden Formeln zukommen. Eine Entscheidung für eine von den beiden ist auf Grund der Spaltungsprodukte, die man mit $Ba(OH)_2$ erhält, zu treffen:



¹ Andreasch, Monatshefte für Chemie, 4, 134.



Die Spaltung verlief aber nicht glatt. Es gelang wohl, das eine Spaltungsprodukt (Benzylamin) zu isolieren; das Phenyltaurin konnte aber nicht erhalten werden.

15 g der Taurocarbaminsäure wurden mit 45 g Ba(OH)₂ . 8H₂O innig verrieben und mit 240 cm³ 50prozentigem Alkohol 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das frei gewordene Amin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat reagierte stark alkalisch und gab keine Anilinreaktion mit Chlorkalklösung. Nach dem Eindampfen mit HCl wurde das Platinchloriddoppelsalz hergestellt.

Analyse:

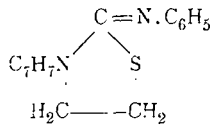
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₂₀N₂Cl₆Pt</u>	<u>Gefunden</u>
Pt	31.23	31.11

Aus der aminfreien Lösung konnte das Phenyltaurin leider nicht isoliert werden.

Die Abscheidung des Benzylamins allein ist kein sicherer Beweis für die angewandte Formel des Ausgangsproduktes; immerhin macht sie die Formel wahrscheinlich. Eine endgültige Festlegung muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

n-Phenyl-*v*, *p*-Tolyldihydrothiohydantoin.



Will und Bielschowsky¹ hatten einen Körper, dem sie die obige Struktur zuschreiben, aus dem Ditolyldihydrothio-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 15, 1309.

hydantoin durch Erhitzen im Rohr mit CS_2 , Addition von Jodmethyl an das Einwirkungsprodukt und Ersatz der Methylmercaptogruppe durch den Anilinrest erhalten. Für den so erhaltenen Körper wird ein Schmelzpunkt von 128° angegeben.

Ich erhielt durch Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ auf den symmetrischen Phenyltolylthioharnstoff einen Körper von derselben prozentuellen Zusammensetzung. Da sich aber mein Körper durch seinen Schmelzpunkt (92°) wesentlich von jenem anderen unterschied, machte ich ihn zum Ziele meiner Untersuchungen.

Äquimolekulare Mengen von Phenyl-*p*-Tolylthioharnstoff und Äthylenbromid wurden im Ölbad auf 170° bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung erhitzt. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden war das Reaktionsprodukt völlig wasserlöslich geworden. Natriumcarbonat fällte ein braunes Öl, das aber bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach viermaligem Umkrystallisieren wurden rein weiß gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte 92° erhalten. Der Körper löst sich sehr leicht in Eisessig, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol; Äther löst ziemlich leicht, Petroläther wenig, Wasser gar nicht.

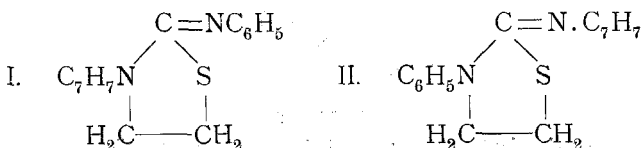
Analyse:

0·1652 g Substanz gaben 0·4345 g CO_2 und 0·0882 g H_2O ; entsprechend 0·11850 g C und 0·00989 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C	71·57	71·73
H	6·02	5·99

Bei der Kondensation hätten zwei isomere Körper entstehen können:



Aus den Mutterlagen ließ sich aber ein zweiter Körper nicht abscheiden. Die Reaktion lieferte daher ausschließlich das

eine Produkt. Die Konstitutionsbestimmung geschah in derselben Weise, wie dies bei der Benzylphenylverbindung beschrieben wurde, nämlich durch Oxydation mit KClO_3 und HCl . Diese verlief sehr glatt. Es schied sich ein gelbes, klares Harz ab, das an den Wänden festklebte. Auf Zusatz von Wasser fiel noch eine weitere Menge in Form von lockeren, weißen Krystallen aus. Das Oxydationsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete danach Nadeln vom Schmelzpunkte 181° . Heißer Alkohol, Aceton, Chloroform lösen leicht; Äther löst wenig, Petroläther und Wasser gar nicht.

Analyse:

0·1631 g Substanz gaben 0·3632 g CO_2 und 0·0760 g H_2O ; entsprechend 0·09905 g C und 0·00852 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	Gefunden
C	60·70	60·66
H	5·11	5·22

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmannschen Apparate nach der Methode der Siedepunkterhöhung vorgenommen.

Lösungsmittel Eisessig, Siedepunkt 119° ; $K = 25\cdot3$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
40·35 g	0·9874 g	0·205°	300	316·30

Die Spaltung des Oxydationsproduktes gelang leicht durch fünfständiges Kochen desselben mit der vierfachen Menge Barythydrat in wässriger Lösung. Es schied sich dabei Bariumcarbonat in reichlicher Menge ab. Das mit Wasserdampf

übertriebene Amin war in Wasser wenig löslich. Es gelang nicht, es zum Erstarren zu bringen. Spezialreaktionen zeigten, daß die Base Anilin war.

Aus der aminfreien Lösung wurde das überschüssige Barythydrat mit CO_2 gefällt und das Filtrat eingengt. Der zurückbleibende Krystallbrei gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Entfärben mit Tierkohle prächtige, kurze Krystallnadeln, die zu lockeren Büscheln vereinigt waren. Die Analysen zeigen, daß der Körper das Barytsalz des *p*-Tolyltaurins ist.

Analysen:

0·2328 *g* des lufttrockenen Barytsalzes verloren durch Trocknen bei 110° 0·0080 *g*.

In 100 Teilen:

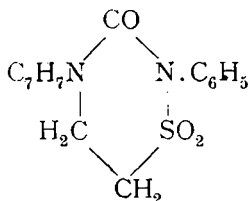
	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NSO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	3·09	3·44

- I. 0·2246 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0932 *g* BaSO_4 ; entsprechend 0·05485 *g* Ba.
 II. 0·1747 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2427 *g* CO_2 und 0·0649 *g* H_2O ; entsprechend 0·06619 *g* C und 0·00728 *g* H.

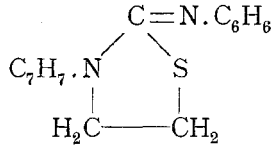
In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$	Gefunden	
		I	II
C	38·18	—	37·89
H	4·28	—	4·17
Ba	24·28	24·42	—

Dem Oxydationsprodukte kommt demnach die folgende Formel zu:



Die Struktur des Kondensationskörpers ist daher:



Ich komme also zu derselben Strukturformel, die Will für seinen Körper vom Schmelzpunkte 128° aufgestellt hatte. Wie dieser Widerspruch zu erklären ist, ob einer unserer Körper bei den verschiedenen Reaktionen eine Umlagerung erlitten hatte, muß vorläufig dahingestellt bleiben.
