662. O. Billeter und H. Rivier: Ueber persubstituirte
Dithiobiurete.

(Eingegangen am 27. October 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Unter obigem Titel hat der Eine von uns vor längerer Zeit¹⁾ über Untersuchungen berichtet, die seither gemeinschaftlich und zum Theil unter Mitwirkung von Al. Maret weitergeführt und zu einem vorläufigen Abschluss gebracht worden sind. Es möge daher in Folgendem ein Auszug aus den an anderer Stelle²⁾ ausführlich mitgetheilten Arbeiten Platz finden.

Wie früher gezeigt und seither an einer grösseren Anzahl von Beispielen bestätigt wurde, verbinden sich secundäre Thiocarbaminchloride mit tertiären Thiobarnstoffen zu Chlorhydraten von persubstituirten Pseudodithiobiureten, z. B.:

Die durch ein Alkali oder Anilin in Freiheit gesetzten basischen Verbindungen besitzen ohne Ausnahme die Eigenschaft, sich unter dem Einfluss der Wärme in die isomeren normalen Dithiobiurete umzuwandeln:

Sind die secundären Aminreste in den beiden zur Darstellung der Pseudokörper verwandten Ingredientien verschieden, wie in dem obigen Beispiele, so entstehen, durch Vertauschen dieser Aminreste, zwei verschiedene Verbindungen. Die so gebildeten Isomeren liefern jedoch bei der intramolekularen Umlagerung stets identische Producte.

Die früher für die Verbindungen einer bestimmten Kategorie behauptete, unaufgeklärte Verschiedenheit besteht in Wirklichkeit nicht und ist auf eine unvollständige Umwandlung zurückzuführen.

Seither sind ähnliche Umlagerungen mehrfach beobachtet oder angenommen worden. Das erste Beispiel betrifft das Methylsenfölsulfid, das nach Freund³⁾ in zwei Formen auftritt, die gegenseitig ineinander überführbar sind.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1681 [1893].

²⁾ Bullet. de la soc. neuchâteloise des sc. nat. 21, 152 ff. [1895]; *ibid.* 29, 72 ff. [1902].

³⁾ Ann. d. Chém. 285, 157 f.

Der basische Körper I geht durch Temperaturerhöhung in die neutrale Verbindung II über, die durch Säuren in I zurückverwandelt wird.

Durch Freund's Vorgang angeregt, haben wir die normalen Dithiobiurete auf ihre Fähigkeit geprüft, sich in ihre Isomeren zurückzuverwandeln und sind dabei zu dem folgenden allgemeinen Ergebniss gelangt.

I. Alle persubstituirten normalen Dithiobiurete, die an dem mittleren Stickstoffatom ein Aryl tragen — sie seien mesoaromatische genannt — lagern sich beim Einleiten von Salzsäure in ihre Chloroformlösung glatt und fast momentan in die Chlorhydrate der isomeren Pseudodithiobiurete um.

II. Ist dagegen das mittlere Stickstoffatom in aliphatischer Bindung — mesoaliphatische —, so findet die Umlagerung nicht — oder doch höchstens zu einem sehr geringfügigen Theil — statt; das Biuret erleidet vielmehr eine tiefgreifende Zersetzung, die, soweit untersucht, in erster Phase nach dem aus folgendem Beispiel zu ersehenden Schema verläuft:

Im ersten Falle (I) ist für die unsymmetrischen Verbindungen, d. h. diejenigen, die durch Umlagerung von zwei verschiedenen Pseudodithiobiureten entstehen können, die Möglichkeit geboten, sich durch Chlorwasserstoff rückwärts in die beiden ψ -Körper umzuwandeln. Das Experiment hat Folgendes ergeben:

Wenn die secundären Aminocomplexe wenig von einander verschieden sind, so resultirt in der That ein Gemisch der beiden möglichen ψ -Verbindungen¹⁾. Man hat also z. B.:

¹⁾ Wie hier das Stickstoffatom, so wird in einem entsprechenden Falle ein Schwefelatom, wenn ihm die Möglichkeit dazu geboten ist, sich gleichzeitig nach beiden Seiten wenden. Deshalb dürfte Georges S. Jameson in der aus Benzanilidimidechlorid und Natriumthiobenz-*p*-toluid oder aus Benz-*p*-toluidimidechlorid und Natriumthiobenzanilid erhaltenen Substanz ein Gemisch zweier Isomeren unter den Händen gehabt haben, wofür auch der unscharfe und tiefer als der des niedereren Homologen liegende Schmelzpunkt zu sprechen scheint. Die Schlussfolgerung, betreffend die Stellung des Na-Atoms wird dadurch nicht berührt. Chem. Centralblatt 1904, I. 1003. [B.]

In dem einzigen, bisher untersuchten Fall, wo dieser Unterschied beträchtlich ist (siehe unten No. 9 auf S. 4323), entstand dagegen nur das eine der beiden möglichen Isomeren; man hatte nämlich

Das α -Dimethyl-phenyl-äthylphenyl- ψ -dithiobiuret kann somit durch den Umweg über das normale Isomere in das β -Pseudodithiobiuret umgewandelt werden.

Frägt man nach der den Sinn der Umlagerung bestimmenden Ursache, so liegt es nahe, sie in dem Bestreben nach einer gleichartigen Vertheilung der Massen in dem Molekül zu suchen. Die Möglichkeit ist aber keineswegs ausgeschlossen, dass das wirkende Agens qualitativer Natur sei. Das Studium der Verbindungen z. B., die sich aus den obigen ableiten durch Ersatz eines Methyls durch Benzyl könnte die Frage ihrer Lösung näher bringen.

Das aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Thiocarbamid zu erhaltende quaternäre Pseudodithiobiuret lagert sich nicht um, sondern zersetzt sich in Schwefelkohlenstoff und Aethyltriphenylguanidin (resp. ein Gemisch von Aethylanilin und Carbodiphenylimid).

Experimentelles.

Secundäre Thioharnstoffchloride. Die allzu summarischen Angaben in der ersten Mittheilung über die Darstellung dieser Körper¹⁾ bedürfen, zumal für die empfindlichen, rein aliphatischen Repräsentanten, der Vervollständigung: 1 Mol.-Gew. Thiophosgen in alkoholfreiem Chloroform (die Handelswaare ist stets alkoholhaltig) gelöst, wird mit der wässrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. des Chlorhydrates der secundären Base im Scheidetrichter geschüttelt; darauf werden unter Kühlung durch Eisstücke und fortwährendem Schütteln 2 Mol.-Gew. kaustisches Natron in ca. 15-procentiger Lösung in mehreren Portionen eingetragen. Das Verschwinden der Farbe der Chloroformlösung und die eintretende, schwach alkalische Reaction bekunden das Ende der Umsetzung. Die getrennte Chloroformlösung wird rasch mit Chlorcalcium getrocknet

¹⁾ Diese Berichte 20, 1629 [1897].

und das Chloroform abdestillirt. Der Rückstand wird sofort mit viel Petroleumäther einige Zeit am Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten wird noch so lange Petroläther zugesetzt, bis keine Trübung mehr entsteht. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Lösungsmittels aus der klar abgegossenen Lösung krystallisiren die Chloride beim Erkalten meist im Zustande genügender Reinheit. Eventuell aus Petroläther oder reinem (über Phosphorpentoxyd destillirtem) Aether umzukrystallisiren. Ausbeuten, je nach dem Fall, von 65 bis über 90 pCt. Verwenden der freien Basen statt der Chlorhydrate, zur Vermeidung wässriger Lösungen, bietet keine Vortheile, abgesehen davon, dass theoretisch nur die Hälfte umgewandelt wird.

Pseudodithiobiurete. Ueber die Darstellung der Chlorhydrate ist dem früher¹⁾ Gesagten nichts hinzuzufügen. Die Bildung nimmt, je nach dem Falle, einige Stunden bis etwa eine Woche in Anspruch. Einige Chlorhydrate konnten nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Basen werden aus der alkoholischen Lösung der Chlorhydrate am besten durch Anilin, nöthigenfalls unter Verdünnen mit Wasser, abgeschieden. Noch einfacher werden sie aus der stark mit Wasser verdünnten, beziehungsweise der rein wässrigen Lösung mit Soda gefällt. Die Chlorhydrate der von wenigstens zwei rein aliphatischen Aminen sich ableitenden Verbindungen sind nämlich in Wasser löslich.

Die Reinigung der meist gut krystallisirenden Basen geschieht in der Regel am zweckmässigsten durch Zusatz von, eventuell wässrigem, Alkohol zur Chloroformlösung, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Nur die Naphtylderivate können aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Durch Salzsäure werden die Basen in der Kälte unter allen Umständen — Behandeln mit alkoholischer oder wässriger Salzsäure, Einleiten von Salzsäuregas in die Aether- oder Chloroform-Lösung — in die Chlorhydrate zurückgeführt. Beim Kochen mit wässriger Salzsäure zersetzen sie sich zum Theil in Senföl, secundäre Amine, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, während der Rest zu normalem Dithiobiuret isomerisirt wird.

Die Umwandlung in die normalen Dithiobiurete erfolgt fast momentan beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, bisweilen schon vor dem Schmelzen; mehr oder weniger rasch beim Kochen der alkoholischen Lösung, langsam aber wohl ausnahmslos schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst im festen Zustande.

Die normalen persubstituirten Dithiobiurete sind intensiver gefärbt und haben höheren Schmelzpunkt als ihre Isomeren.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1637 [1893].

Gegen wässrige Salzsäure sind sie weit beständiger als diese. Um so auffallender ist ihr Verhalten gegen Salzsäuregas in Chloroformlösung, wo die mesoaliphatischen so gut wie vollständig zersetzt werden, während unter denselben Bedingungen die isomeren ψ -Körper vollkommen beständig sind.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Dithiobiurete nur durch die charakteristischen Radicale gekennzeichnet, entsprechend den allgemeinen Formeln:

Von zwei zusammengehörenden durch α und β unterschiedenen isomeren ψ -Dithiobiureten ist dasjenige mit α bezeichnet, in welchem der niederer molekulare Aminrest am Thiocarbonyl sitzt.

Dithiobiurete.

I. Mesoaromatische.

a) Symmetrische.

1. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$. ψ : Blassgelbe Tafeln, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen, in das normale um. Nach dem Einführen in ein auf 138° vorgewärmtes Bad findet bei 139° theilweises Schmelzen statt.

n : Gelbe Nadeln, Schmp. 203° .

2. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Blassgelbe Nadeln. Löslichkeit wie 1. Schmp. 120° .

n : Lebhaft gelbe Nadeln. Schmp. 158.5° .

3. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7$. ψ : Nur schwer in Form eines krystallinischen Pulvers zu erhalten, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. $85.5-86^\circ$. Die Umwandlung in das Isomere ist bereits nach mehrstündigem Stehen der kalten alkoholischen Lösung vollständig.

n : Gelbe Nadeln, sehr schwer in kaltem Alkohol löslich. Schmp. $158-158.5^\circ$.

Naphtylderivate.

4. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_{10}\text{H}_7\alpha.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Gelbliche Tafeln, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich. Schmp. $113.5-114^\circ$. Kann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden. Zur vollständigen Umwandlung ist zweistündiges Kochen der Lösung erforderlich.

n : Lebhaft gelbe Prismen. Schmp. $158-158.5^\circ$.

5. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_{10}\text{H}_7\beta.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Gelbe Tafeln, dem vorigen ähnlich in seinem ganzen Verhalten. Schmp. $127.5-128^\circ$.

n : Lebhaft gelbe, isometrische Krystalle. Schmp. $130-130.5^\circ$.

Wird in die Chloroformlösung von irgend einem der fünf beschriebenen normalen Dithiobiurete während einiger Minuten ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet, so resultirt eine Masse, aus der, eventuell nach Abdunsten des überschüssigen Lösungsmittels im Vacuum, das Chlorhydrat des entsprechenden ψ -Dithiobiurets und dieses selbst in quantitativer Ausbeute, wie bei der erstmaligen Darstellung, isolirt werden kann.

b) Unsymmetrische.

6. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_2H_5$. ψ, α : Flache, gelbliche, glänzende Nadeln, wenig in Alkohol löslich. Schmp. 118—119°.

ψ, β : Krystallinisches Pulver, schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 136—136.5°.

n : Kleine, gelbe Tafeln. Schmp. 158.5—159°.

Durch Chlorwasserstoff, wie oben angewandt, wird daraus ein Gemisch der Isomeren erhalten, das partiell bei 126—130°, vollständig erst beim Schmelzpunkt des normalen schmilzt. Ein synthetisches Gemenge gleicher Theile der Isomeren verhält sich ebenso.

7. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_3H_7$. ψ, α : Seidenglänzende Schuppen, sehr wenig in Alkohol löslich. Schmp. 122.5—123°.

ψ, β : Hübsche, schwach gelbliche Tafeln oder sternförmig gruppierte Prismen, erheblich leichter löslich als das Isomere; wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mittels Alkohol erst auf Zusatz von Wasser gefällt. Schmp. 119.5—120°.

n : Hübsche, lebhaft gelbe Krystalle, Schmp. 125.5—126°.

(Zwei früher von A. Strohl¹⁾ als Isomere beschriebene Präparate, mit dem Schmp. 110° und 111°, zeigten nach mehrjährigem Aufbewahren den Schmp. 125° und schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bei 125.5—126°.)

Das aus dem normalen Dithiobiuret durch Chlorwasserstoff zurück-erhaltene Chlorhydrat wurde zuerst in absolut alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Anilin, darauf nach Verdünnen mit Wasser mit einem zweiten $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Anilin gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren (Wiederauflösen in Chloroform und Fällen mit concentrirtem, resp. verdünntem Alkohol) lieferte die erste Portion den α -Körper, Schmp. 122.5—123°, die zweite die β -Verbindung, Schmp. 119.5—120°, im Zustande der Reinheit.

8. $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_3H_7$. ψ, α : Hellgelbe Blättchen, wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich. Schmp. 89.5—90°. Die von Billeter beschriebenen Rhomboëder, Schmp. 68—69°, wurden nicht wieder erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 109 [1888].

ψ, β : Wird nur schwierig als blassgelbes, leicht lösliches Krystallpulver erhalten. Schmp. 76—76.4°.

n : Schöne, lebhaft gelbe Nadeln, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich. Schmp. 165.8°. Die Rückverwandlung lieferte das Gemisch der Basen als harziges Pulver. Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ergab wieder das normale Biuret.

9. $(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$. ψ, α : Feine, farblose Nadeln, Schmp. 91.6—92° (anstatt 89.8°, wie früher angegeben). Löslich in etwa 150 Theilen kalten Alkohols.

ψ, β : Gelbliche Nadeln, Schm. 95° (anstatt 91.2°). In etwa 30 Th. Alkohol in der Kälte löslich.

n : Gut ausgebildete, gelbliche, isometrische Krystalle, leicht in Alkohol löslich. Schmp. 98.8°. Das aus dem normalen wie oben zurückerhaltene Chlorhydrat wurde in 50 Theilen Alkohol gelöst. In der Lösung bewirkte $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Anilin gar keine, 1 Mol.-Gew. Anilin eine partielle Fällung; aus dem Filtrat wurde der Rest der Base durch Wasserzusatz niedergeschlagen. Die beiden Niederschläge zeigten, direct oder nach einmaligem Umkrystallisiren, den Schmp. 95° des β, ψ -Dithiobiurets. Die Bildung der α -Modification konnte nicht nachgewiesen werden.

10. $(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5, (\text{C}_3\text{H}_7)_2$. ψ, α : Das ölig abgeschiedene Chlorhydrat ist in Wasser löslich. Die Base stellt ein fast farbloses Krystallpulver dar vom Schmp. 64.6—65°, wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich.

ψ, β : Das leicht krystallisirende Chlorhydrat ist wenig in Wasser löslich. Die Base krystallisirt aus Petroläther in Form gelblicher Blättchen, Schmp. 48.6—48.8°, leicht in Alkohol und Aether löslich.

n : Hübsche, fast farblose Prismen, Schmp. 80.5—81°. Rückumwandlung nicht studirt.

II. Mesoaliphatische Dithiobiurete.

a) Symmetrische.

11. $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Blassgelbes Krystallpulver, ziemlich leicht löslich. Schmp. 82.6°.

n : Lebhaft gelbe Blättchen, Schmp. 158.8°.

Durch Chlorwasserstoff zersetzt; unter den Producten wurden Aethylanilinchlorhydrat und Aethylsenföl nachgewiesen.

12. $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Die Vereinigung von Allyl-äthylphenylthiocarbaminchlorid mit Aethylphenylthiocarbaminchlorid ist erst nach 8—10 Tagen vollständig. Die aus der wässrig-alkoholischen Lösung mit Soda abgeschiedene Base ist aus Aether krystallisirt zu

erhalten. Schmp. 58.5°. Die Umwandlung erfolgt durch kurzes Kochen der alkoholischen Lösung.

n: Hellgelbe Nadeln, Schmp. 143.4 — 143.6°, löslich in circa 10 Theilen siedendem, 250 Th. kaltem Alkohol, in ca. 50 Th. Aether.

Ist nach Einleiten von ca. 1½ Mol.-Gew. Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung vollständig in noch nicht näher untersuchter Weise zersetzt.

13. $(\text{CH}_3)_3$. ψ : Das Chlorhydrat bildet sich innerhalb weniger Stunden unter starker anfänglicher Wärmeentbindung durch Vereinigung von $\text{CS} < \text{N}_2\text{H}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{Cl}.\text{CS}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Es ist leicht in Wasser löslich, und die Base wird aus der Lösung durch Soda nicht oder doch nur unvollständig gefällt. Die von R. Rougeot begonnene Untersuchung dieser und der vorhergehenden Verbindungen (12) musste leider unterbrochen werden.

Benzylderivate.

14. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$. ψ : Die aus der wässrig alkoholischen Lösung des krystallisirten Chlorhydrates durch Soda abgeschiedene Base konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Kurzes Sieden der alkoholischen Lösung bewirkt die Umwandlung.

n: Gelbe Blättchen, Schmp. 124.8 — 125°.

Chlorwasserstoff zersetzt unter Bildung von 1 Mol. Methylanilin-chlorhydrat, wenig Benzylsenföl und complicirter Producte.

15. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$. ψ : Verhält sich genau wie das Vorige.

n: Gelbe Nadeln, Schmp. 129.5 — 130°. Zersetzung durch Chlorwasserstoff wie bei dem Vorigen.

b. Unsymmetrische.

16. $(\text{CH}_3)_2.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$. ψ , α : Das schwierig zum Krystallisiren zu bringende Chlorhydrat ist in Wasser löslich. Die durch Soda abgeschiedene Base krystallisirt aus Petroläther beim Abdunsten im Vacuum, in schönen, farblosen Prismen. Schmp. 66.5 — 67°.

ψ , β : Abzuscheiden und zu krystallisiren wie (α). Blassgelbe, rhombische Tafeln. Schmp. 42.8 — 43°.

n: Schöne, fast farblose (früher irrthümlich als lebhaft gelb beschriebene) salpeterähnliche Prismen. Schmp. 113.5 — 114°.

Chlorwasserstoff, in die Chloroformlösung eingeleitet, bewirkt Zersetzung. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird mit Aether ausgezogen. Das Ungelöste besteht aus Aethylanilinchlorhydrat (ziemlich genau 1 Mol.) mit sehr wenig Chlorhydrat von zurückverwandelterm ψ -Dithiobiuret, das wie folgt nachgewiesen wurde: Lösen in Wasser, abscheiden der Basen mit

Soda, einige Zeit erwärmen auf dem Wasserbade, ausziehen mit verdünnter Salzsäure: Es hinterbleibt normales Dithiobiuret im Betrag von 0.6 pCt. des angewandten.

Die ätherische Lösung hinterlässt Aethylsenföl und, wenn, mit alkoholhaltigem, Chloroform operirt wurde, eine eigenthümlich riechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 82.6° siedet und im Kältgemisch zu einer bei 13.8° schmelzenden Masse erstarrt. Diese neue Verbindung erwies sich als Dimethylxanthogenamid¹⁾, offenbar entstanden durch Umsetzung von primär gebildetem Dimethylthioharnstoffchlorid mit Alkohol. Das Chlorid konnte indess, seiner Unbeständigkeit wegen, bei Abwesenheit von Alkohol nicht als solches isolirt werden.

Quaternäres Dithiobiuret.

β , ψ -Aethyltriphenyldithiobiuret, $SC[N(C_6H_5).(C_2H_5)].S.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. Thiocarbanilid und Aethylphenylthioharnstoffchlorid vereinigen sich in Chloroformlösung zu einem ziemlich schwierig krystallisirenden Chlorhydrat, aus dessen alkoholischer Lösung die Base durch Anilin krystallinisch gefällt wird. Gelbliche Nadelchen, aus Alkohol. Schmp. 91°. Der Körper zersetzt sich, langsam schon in der Kälte, rascher bei Wasserbadtemperatur, unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff. Die rückständige syrupartige Masse riecht nach Aethylanilin. Mit Alkohol zerrieben, hinterlässt sie in kleiner Menge ein weisses, krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver von basischen Eigenschaften, das annähernd auf die Zusammensetzung von Aethyltriphenylguanidin stimmende Zahlen lieferte und zweifellos nichts anders darstellte als diesen Körper, verunreinigt durch etwas Carbanilid, der Verbindung von Alkohol mit Carbodiphenylimid. Ein äquimolekulares Gemisch von Carbodiphenylimid und Aethylanilin verhielt sich genau ebenso.

Von den zur Gewinnung der vorstehend beschriebenen Dithiobiurete nöthigen Ingredientien seien noch die folgenden, zum Theil neu dargestellten erwähnt:

Die schon bekannten Benzyl-, α - und β -Naphtyl-Senföle wurden aus den Aminen mit Thiophosgen, nach Rathke, gewonnen.

Die Naphtyl-Senföle lieferten mit Methyl- und Aethyl-Anilin die entsprechenden Thioharnstoffe, nämlich:

¹⁾ Bemerkung: Dimethylxanthogenamid ist der erste Repräsentant der Dialkylxanthogenamide, einer eigenthümlichen Klasse von autoxydablen Verbindungen, über die bald ausführlicher berichtet werden wird. Billeter.

Methyl-phenyl- α -naphthyl-thioharnstoff, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CS.NH.C_{10}H_7$: Farblose Krystalle, Schmp. 135.5—136°.

Methyl-phenyl- β -naphthyl-thioharnstoff: Von Gebhardt¹⁾ als gelbe Nadeln, Schmp. 127° beschrieben. Vollkommen rein ist der Körper farblos. Schmp. 124.5—125°.

Aethyl-phenyl- α -naphthyl-thioharnstoff, $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot CS.NH.C_{10}H_7$: Farblose Tafeln, Schmp. 129—129.5°.

Aethyl-phenyl- β -naphthyl-thioharnstoff: Gleicht dem vorigen, Schmp. 128.5—129°.

Schliesslich ist aus der früheren Abhandlung ein Versehen zu berichtigen: Seite 1686, Zeile 9, sollte es heissen:

Diäthyl-phenyl-thioharnstoff, $(C_2H_5)_2N:C(SH) \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$: Aus Aethylanilin und Aethyl-Senföl etc.

Neuchâtel, Chem. Laboratorium der Akademie.

663. Rudolf Lambrecht und Hugo Weil: Ueber ein farbloses Chlorhydrat des Rosanilins.

(Eingegangen am 19. October 1904.)

Löst man gewöhnliches, gut krystallisiertes Rosanilin heiss in etwa 2 Volumtheilen ca. 30-procentiger Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure beim Trocknen im Vacuumexsiccator über Kalk schliesslich völlig farblos werden. Die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen weitere Krystalle von gleichen Eigenschaften ab. Die Substanzen lösen sich in der Kälte in Wasser mit ganz schwacher Rosafärbung; erst in der Hitze tritt die intensiv rothe Färbung der Fuchsinisalze auf. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Alkalien scheidet sich Rosanilinbase ab.

Wir haben dieses Salz schon längere Zeit in Händen, haben aber von dessen Beschreibung bisher Abstand genommen, weil die erhaltenen Werthe für Salzsäure nur angenähert auf die Formel $C_{20}H_{21}N_3O \cdot 2HCl + 4H_2O$ stimmen.

Mit Rücksicht auf ein Referat in der Chemiker-Zeitung von Jules Schmidlin²⁾ und die darin aufgestellte Theorie der farblosen Rosanilinsalze erscheint es uns aber bedeutungsvoll, darauf hinzuweisen, dass auch farblose Salze des Rosanilins existiren, die nicht drei, sondern höchstens zwei Moleküle Salzsäure enthalten und deren Farb-

¹⁾ Diese Berichte 17, 2091 [1884]. ²⁾ Chem.-Ztg. 1904, No. 82, S. 979.