

hydrolysirenden Gummiarten, allenfalls auch das Stroh, dagegen waren die Ausbeuten an »roher Zuckermasse« aus Holz unbefriedigend. Jedenfalls ist, wenn es sich um Gewinnung von Xylose aus Buchenholz handelt, die Extraction von Holzgummi (Xylan) mit Natronlauge und Umwandlung des Xylans in Xylose mit Salzsäure nach Counciler vortheilhafter als die directe Hydrolyse des Holzes.

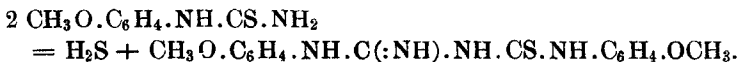
563. H. Klut¹⁾: Ueber das *o*-Dianisylthiodicyandiamin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 1. October 1903).

Analog der von Rathke²⁾ beobachteten Bildung des Thiodicyandamins aus Thioharnstoff:



lässt sich aus *o*-Anisylthioharnstoff das *o*-Dianisylthiodicyandiamin gewinnen:



Zur Schwefelwasserstoffabspaltung benutzte Rathke Phosphorpentachlorid oder besser Thiophosgen; ich habe gefunden, dass sich bei der Darstellung der Anisylbase neben Thiophosgen auch Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , zur Schwefelwasserstoffabspaltung mit Erfolg benutzen lässt.

Das *o*-Dianisylthiodicyandiamin ist eine einsäurige, zur Verharzung neigende Base, welche eine wohlcharakterisirte Monoacetyl-Verbindung, eine Pikrinsäureverbindung, sowie eine Nitrosoverbindung bildet; der Entstehung der Letzteren geht die Bildung eines farblosen, krystallisirten Nitrits voraus, welches bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei Wasserbadhitze sofort in die gelbe Nitrosoverbindung übergeht. Auch verbindet sich das *o*-Dianisylthiodicyandiamin mit einem Molekül Phenyleyanat, sowie mit einem Molekül Phenylsenföf.

Der nach A. W. v. Hofmann³⁾ aus *o*-Anisidinchlorhydrat und Sulfocyanammonium dargestellte *o*-Anisylthioharnstoff (Schmp. 152°) bildet ein noch unbekanntes, bei 158° schmelzendes, salzsaures Salz. Es fällt aus einer mit trockenem Salzsäuregas gesättigten Chloroform-

¹⁾ Klut, Inaug.-Dissert., Basel 1902.

²⁾ Rathke, diese Berichte 11, 962 [1878].

³⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 20, 1796 [1887].

lösung, worin sich *o*-Anisylthioharnstoff in der Kälte reichlich aufgelöst hat, alsbald in schneeweissen Krystallen aus. Zur Chlorbestimmung wurde das getrocknete salzsaure Salz mit 1 pCt. (2 g) Kalilauge zersetzt und im Filtrat vom abgeschiedenen, mit Wasser ausgewaschenem Harnstoff das Chlor mit Silberlösung gefällt.

0.1883 g Sbst.: 0.1230 g AgCl.

$C_8H_{11}N_2SOCl$. Ber. Cl 16.24. Gef. Cl 16.16.

o-Dianisylthiodicyandiamin. Eine kalte Lösung von 6 g *o*-Anisylthioharnstoff in 1000 g Chloroform wird unter tüchtigem Umschütteln tropfenweise mit 9 g Schwefelchlorür (mit der dreifachen Menge Chloroform verdünnt) versetzt, nach Verlauf einer Stunde mit dem halben Volumen wasserfreien Aethers vermischt und 12 Stunden verschlossen stehen gelassen. Hierauf wird die abgeschiedene, gelblich zähe Masse nach der Filtration des Chloroform-Aethers mit 150 g heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser etwa 2 Stunden digerirt und schliesslich filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst unveränderter Anisylthioharnstoff aus, dann folgt, nach dem Einengen des Filtrates bis auf $\frac{1}{4}$ des Volumens und Entfärben mit Thierkohle, das salzsaure Salz des *o*-Anisylthiodicyandiamins. Ausbeute 0.6—1 g. Benutzt man zur Schwefelwasserstoffabspaltung an Stelle des Schwefelchlorürs Thiophosgen, so verändert sich das Verfahren in nichts, selbst nicht in der Menge des anzuwendenden Thiophosgens; man erhält hierbei eine etwas grössere Ausbeute an salzsaurer Base, etwa 1.2 g. Sie krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen und schmilzt bei 232°.

0.1122 g Sbst.: 15.0 ccm N (14°, 742 mm). — 0.1863 g Sbst.: 24.3 ccm N (13.5°, 756 mm).

$C_{16}H_{19}N_4SO_2Cl$. Ber. N 15.27. Gef. N 15.36, 15.30.

Die aus der wässrigen Lösung des Salzes mit Soda gefällte Base wird schnell mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand über Schwefelsäure getrocknet und in wenig Benzol gelöst. Aus der mit Ligroin bis zur Trübung versetzten Lösung scheidet sich die freie Base in weissen Blättchen vom Schmp. 80—82° nach einiger Zeit ab; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; beim Aufbewahren am Licht färbt sie sich bald dunkelgelb. Zur Analyse wurde sie im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2274 g Sbst.: 0.4886 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 21.3 ccm N (12°, 764 mm). — 0.2173 g Sbst.: 0.1473 g BaSO₄.

$C_{16}H_{18}N_4SO_2$. Ber. C 58.18, H 5.46, N 16.97, S 9.69.

Gef. » 58.59, » 5.72, » 16.81, » 9.31.

Das Pikrat, $C_{16}H_{18}N_4SO_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n.-Natrium-

pikratlösung nieder; aus verdünntem Alkohol krystallisirt dasselbe in gelben Blättchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 198° schmelzen.

0.2231 g Sbst.: 0.0895 g BaSO₄. — 0.1670 g Sbst.: 24.6 ccm N (16°, 744 mm).

C₂₂H₂₁N₇SO₉. Ber. S 5.72, N 17.53.

Gef. » 5.51, » 17.50.

Acetyl-*o*-Dianisylthiodicyandiamin,



2 g Base werden mit 4 g Essigsäureanhydrid vermischt und eine Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Prachtvolle rhombische Blättchen vom Schmp. 205—206°; unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol.

0.2317 g Sbst.: 0.4960 CO₂, 0.1149 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 22.2 ccm N (16°, 768 mm). — 0.2314 g Sbst.: 0.1402 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀N₄SO₃. Ber. C 58.06, H 5.37, N 15.05, S 8.60.

Gef. » 58.38, » 5.51, » 15.20, » 8.33.

o-Dianisylthiodicyandiamin-nitrit. Auf Zusatz überschüssiger, concentrirter Natriumnitritlösung zu einer Lösung von 1 g der salzsauren Base in 100 g Eiswasser fällt das Nitrit fast farblos krystallinisch nieder; nach dem Trocknen auf Thon schmilzt es bei 129°. Die exsiccatorrockne Verbindung lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1404 g Sbst.: 0.2681 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₈H₁₈N₄SO₂·HNO₂. Ber. C 53.48, H 4.73, N 18.56.

Gef. » 52.07, » 5.00, » 18.68.

Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich unter intensiver Gelbfärbung die Nitrosoverbindung, CH₃O·C₆H₄·N(NO)·C(:NH)·NH·CS·NH·C₆H₄·OCH₃, welche aus Alkohol in citronengelben, langen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 171—172° gewonnen wird.

0.0959 g Sbst.: 15.7 ccm N (12°, 764 mm).

C₁₆H₁₇N₅SO₃. Ber. N 19.49. Gef. N 19.53.

Phenylcyanatverbindung. 0.5 g Base werden mit 0.5 g Phenylcyanat in 20 ccm trockenem Benzol auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse Rückstand bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Blättchen, welche bei 185° schmelzen.

0.1789 g Sbst.: 0.0868 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈N₄SO₂·(C₆H₅·N:CO). Ber. S 7.12. Gef. S 6.66.

Phenylsenföilverbindung. 1 g Base wird mit 1 g Phenylsenföl so lange erwärmt, bis der Senfölgernuch verschwunden ist. Der

harzige, braune Rückstand wird in wenig Eisessig gelöst, nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedener harziger Substanz filtrirt und mit ziemlich viel Wasser versetzt. Man erhält farblose Blättchen, welche bei 210—211° schmelzen.

0.1206 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{16}H_{18}N_4SO_2 \cdot (C_6H_5 \cdot N : CS)$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.91.

564. Jan v. Zawidzki: Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

(Eingegangen am 2. October 1903.)

Werden in der Arsensäure die Hydroxylgruppen nach einander durch Methylradicale ersetzt, so gelangt man über Methylarsinsäure, Kakodylsäure und Trimethylarsenoxyd zu dem Tetramethylarsoniumhydroxyd, das im Gegensatz zur Arsensäure eine der kräftigsten Basen darstellt¹⁾. Dieser Wechael des chemischen Charakters vollzieht sich allmählich mit dem Anhäufen positiver Methylradicale, denn einerseits ist Methylarsinsäure bedeutend schwächer als Arsensäure²⁾, und andererseits stellt das Trimethylarsenoxyd im Vergleich zu Tetramethylarsoniumhydroxyd eine ziemlich schwache Base dar³⁾. In dem Mittelliede dieser Reihe von Verbindungen, in der sogenannten Kakodylsäure, müssten also die Eigenschaften einer schwachen Säure verkörpert mit denjenigen einer schwachen Base zugleich hervortreten. Nach alledem, was über die Kakodylsäure bekannt wurde, scheint dies tatsächlich auch der Fall zu sein, denn einerseits ist in ihr der saure Charakter so schwach entwickelt, dass sie bereits mit Ammoniak keine

¹⁾ Siehe Cahours und Riche, Ann. de chim. et phys. [3], 62, 296 [1861]; Compt. rend. 36, 1001 [1853]; Leitfähigkeitsmessungen von Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 301 [1894].

²⁾ Vergl. A. Baeyer, Ann. d. Chem. 107, 257 [1858]; Klinger und Kreutz, Ann. d. Chem. 249, 147 [1888]. Die Dissociationsconstante der Arsensäure ist grösser als $k = 5.6 \cdot 10^{-3}$; diejenige der Methylarsinsäure ergab sich angenähert zu $k = 1.1 \cdot 10^{-4}$, also etwa fünfzig Mal kleiner.

³⁾ Vergl. Cahours und Riche, Compt. rend. 39, 541 [1854]. Das Trimethylarsinoxyd kann nur eine schwache Base darstellen, denn obwohl es salzartige Verbindungen, wie z. B. $(CH_3)_3AsJ_2$, bildet, so werden dieselben doch leicht durch Wasser zersetzt.