

schiedenen Verbindungen, indessen keine von ihnen hat dauerhaften Bestand und waren daher wiederkehrende feste Zusammensetzungsverhältnisse nicht zu finden.

Alkalimetallamalgame von fester Zusammensetzung werden wahrscheinlich durch Aussaigern grösserer Amalgamquanten zu erlangen sein, auch vielleicht durch Erhitzen, wenn erheblich unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers operirt wird.

Wir beabsichtigen darüber gelegentlich einige Versuche ausführen zu lassen, ohne sie aber in Vorbehalt nehmen zu wollen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1881.

## 270. Rud. Andreasch: Synthese der methylirten Parabansäure, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestophans.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

[Auszug aus einer der k. Akademie d. Wissenschaften in Wien am 31. März 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1868 wies Prof. R. Maly<sup>1)</sup> nach, dass sich der Allylsulfoharnstoff oder das Thiosinamin mit Cyangas zu verbinden im Stande sei, und stellte auf diesem synthetischen Wege eine Reihe von meist prachtvoll krystallisirenden Verbindungen dar, die man in Folge ihres Verhaltens als substituirte Thioparabansäuren oder Oxalylsulfoharnstoffe betrachten muss.

Nachdem es wahrscheinlich war, dass nicht allein die Allyl enthaltenden Sulfoharnstoffe, sondern überhaupt alle einfach oder symmetrisch-zweifach substituirten Thioharnstoffe das gleiche Verhalten gegenüber dem Cyan zeigen würden, so wurde der Versuch auch in der Methylreihe gemacht, da gerade die methylirten Parabansäuren insofern erhöhtes Interesse beanspruchen, als sie durch Oxydation von Caffein und Theobromin<sup>2)</sup> erhalten werden.

### Einwirkung von Cyan auf Methylthioharnstoff; Bildung von Methylthioparabansäure.

In die alkoholische Lösung von aus Methylsenföl und Ammoniak dargestelltem Methylthioharnstoff (Schmelzpunkt 118° C.) wurde anhaltend Cyangas geleitet, welches sehr rasch unter Dunkelfärbung absorbt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 66, 129 und 73, 180.

<sup>2)</sup> Maly und Hinteregger, Monatshefte für Chemie II, 87. Diese Berichte XIV, 728.

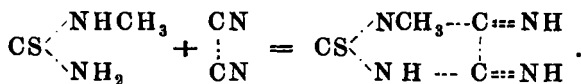
Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte hatten sich grünliche Krystallschuppen abgesetzt, die jedenfalls das gewünschte Cyanid darstellten. Da das Ausgangsmaterial schwierig zu beschaffen war und die Reindarstellung des Cyanides überhaupt nicht im Zwecke der Arbeit lag, so wurde darauf verzichtet und die ganze Flüssigkeit sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt und am Wasserbade verdampft. Der braune, krystallinische Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die goldgelb gefärbten Aetherauszüge hinterliessen einen gelben Krystallkuchen, den man aus Wasser mehrmals umkrystallisirte. Beim langsamen Verdunsten unter der Pumpe wurden centimeterlange und etwa millimeterbreite, ungemain dünne Blättchen von hochgelber Farbe erhalten, die meist zu concentrischen Büscheln angeordnet waren.

Der vorliegende Körper musste, falls die Reaction im erwünschten Sinne verlaufen, die Methylthioparabansäure oder den Methyl-oxalylthioharnstoff darstellen.

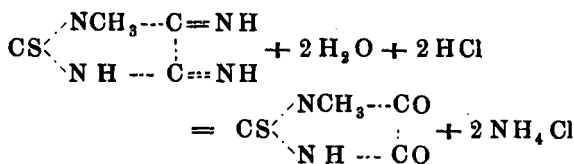
Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen lieferten in der That für die Formel  $C_4H_4N_2SO_2$  stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	22.22	22.53 pCt
N	19.44	19.23

Es vollzieht sich also die Einwirkung des Cyans auf Methylsulfonharnstoff nach folgendem Schema:



Das entstandene Cyanid geht beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme und Ammoniakaustritt in die Methylthioparabansäure über:



Das Ammoniak liess sich in der ausgeschüttelten Flüssigkeit in reichlicher Menge nachweisen.

Die Methylthioparabansäure ist in Wasser mit saurer Reaction löslich, auch von Weingeist und Aether wird sie leicht aufgenommen; im Glasröhrchen erhitzt, sublimirt sie zum grössten Theile unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $105^\circ \text{C}$ .

### Einwirkung von Silbernitrat auf die Methylthioparabansäure. Bildung von Methylparabansäure.

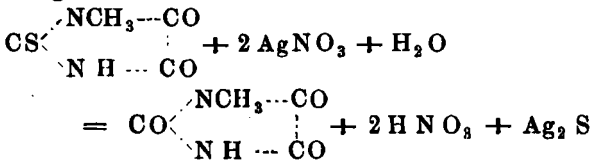
Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat, so fällt ein schwach gelblicher, flockiger Niederschlag — vermuthlich eine Silberverbindung —, der aber schon nach einigem Stehen, schneller noch beim Erwärmen am Wasserbade missfarbig wird und endlich in schwarzes Schwefelsilber übergeht. Schüttelt man das eingeeengte Filtrat wiederholt mit Aether aus, so erhält man einen krystallinischen Aetherrückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurze, farblose Säulchen darstellt, die meist sternförmig angeordnet sind und ganz den Habitus der aus Theobromin erhaltenen Methylparabansäure<sup>1)</sup> zeigen, mit der sie identisch sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden		
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		I.	II.	III.
C <sub>4</sub>	48	37.50	37.28	—	— pCt.
H <sub>4</sub>	4	3.12	3.21	3.41 <sup>2)</sup>	— -
N <sub>2</sub>	28	21.87	—	—	21.45 -
O <sub>3</sub>	48	37.50	—	—	— -
	128	100.00			

Der Schmelzpunkt stimmte mit dem eines aus Theobromin dargestellten Präparates überein; er lag bei 149° C.

Die Entschwefelung der Methylthioparabansäure verläuft also nach der Gleichung:



und ist dabei die Ausbeute an Methylparabansäure eine nahezu quantitative.

### Einwirkung von Cyan auf Dimethylthioharnstoff.

#### Bildung von Dimethylthioparabansäure.

Den Dimethylsulfoharnstoff erhielt ich durch Zusammenbringen von Methylsenföl mit alkoholischer Methylaminlösung; die Vereinigung findet unter Erwärmung statt und der gebildete Harnstoff bleibt nach dem Verdampfen am Wasserbade als dicker, farbloser Syrup zurück, der auch nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt.

<sup>1)</sup> Maly und Hinteregger, l. c.

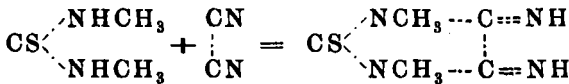
<sup>2)</sup> Die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

Die alkoholische Lösung wurde wie oben mit Cyan behandelt und das Reaktionsprodukt nach längerem Stehen mit concentrirter Salzsäure durch einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die eingeeengte Flüssigkeit zu einem dicken Brei hübscher, bronzefarbener Schuppen, der mit etwas Wasser vermischt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Kolbeninhalt fast ganz zu einem gelben Krystallkuchen, der durch Abpressen von der Mutterlauge befreit und nochmals aus siedendem Aether umkrystallisirt wird. Beim langsamen Erkalten der gelb gefärbten Lösung scheidet sich der Körper in sechseckigen Täfelchen von der Farbe des neutralen Kaliumchromates aus.

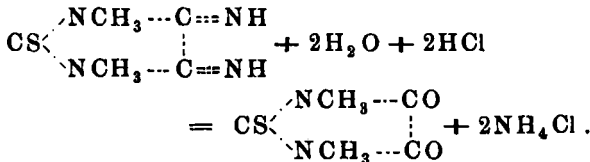
Die Analyse zeigte, dass der gesuchte Körper, die Dimethylthioparabansäure oder das Thiocholestrophan, vorlag.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_5$	$H_6 N_2 S O_2$	I.	II.	III.	IV.
$C_5$	60	37.98	—	—	38.31	— pCt.
$H_6$	6	3.80	—	—	4.20	— -
$N_2$	28	17.72	17.49	—	—	17.76 -
$S$	32	20.25	—	20.12	—	— -
$O_2$	32	20.25	—	—	—	— -
	158	100.00				

Die Bildung erfolgt gemäss den folgenden Gleichungen:



und

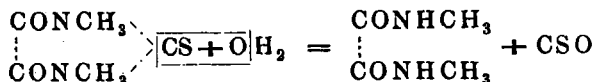


Das Thiocholestrophan ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem mit neutraler Reaktion löslich; Weingeist und Aether nehmen es sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. Aus der wässrigen Lösung wurde es einige Male in grossen, äusserst dünnen, dem Cholestrophan bis auf die Farbe vollständig ähnlichen Tafeln erhalten; aus Aether krystallisirt es in dünnen, monoklinen Täfelchen von meist sechseckigem Umriss<sup>1)</sup>. Es schmilzt bei 112.5° C. und sublimirt fast unzersetzt, wobei es sich zunächst in Form öligler Tropfen ansetzt, die aber alsbald zu feinen Nadeln erstarren. Durch Alkalien wird

<sup>1)</sup> Die nähere krystallographische Beschreibung von Herrn Prof. J. Rumpf ist im Originale nachzusehen.

der Körper quantitativ in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten, wie durch Titrirung nachgewiesen wurde.

Erhitzt man die Dimethylthioparabansäure mit in Wasser aufgeschlemmtem, kohleisuren Baryt, so liesse sich, falls der Prozess analog der von Maly und Hinteregger <sup>1)</sup> für das Cholestrophan aufgefundenen Gleichung abliefe, eine Spaltung in Dimethyloxamid und Kohlenoxysulfid erwarten:



Unter den entwichenen Gasen konnten wohl Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, nicht aber Kohlenoxysulfid mit Sicherheit nachgewiesen werden, dagegen hinterliess das Filtrat nach dem Eindampfen Krystalle von Dimethyloxamid, die durch ihr Verhalten leicht als solches zu erkennen waren.

#### Einwirkung von Silbernitrat auf Dimethylparabansäure; Bildung von Cholestrophan.

Gegen Silbernitrat verhält sich das Thiocholestrophan in gleicher Weise, wie die einfach methylierte Säure; nur scheint hier keine Silberverbindung zu existiren, was mit der neutralen Reaktion und mit dem Fehlen von ersetzbarem Wasserstoff übereinstimmt.

Die gemischten Lösungen bleiben anfangs klar, schwärzen sich aber bald, besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dem Filtrate lässt sich durch Aether der nun schwefelfreie Körper entziehen, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren bereits vollkommen rein ist. Er stimmte in seinem Verhalten, nach Löslichkeit und Schmelzpunkt (105°) mit dem aus Caffeïn gewonnenen Cholestrophan, das mir vorlag, überein, und bildete wie dieses grosse, farblose Tafeln von rhombischer Umgränzung, deren Winkel 62.5° und 117.5° messen.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
N 19.72	19.45 pCt.

Es ist also auch hier die Einwirkung des Silbernitrats auf die geschwefelte Parabansäure ein glatt verlaufender Prozess, indem sich einfach der Schwefel der letzteren gegen Sauerstoff umtauscht:

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie II, 132. Diese Berichte XIV, 895.



bewahren, da man schon vorhandene Oxalsäure früher abtrennen kann. Die Reaktion gilt auch für die Thioparabansäure. An folgenden Parabansäuren ist die Reaktion geprüft und erhalten worden:

- 1) Einfache Parabansäure,
- 2) Monomethylparabansäure,
- 3) Cholestrophan,
- 4) Methylthioparabansäure,
- 5) Dimethylthioparabansäure,
- 6) Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure)<sup>1)</sup>,
- 7) Oxalylphenylthiosinamin (Allylphenylthioparabansäure)<sup>1)</sup>,
- 8) Oxalylphenylallylcarbamid (Phenylallylparabansäure)<sup>1)</sup>.

### 271. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichten der Halogene.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kurz nachdem ich gefunden hatte, dass die Moleküle der Halogene in der Hitze dissociirt werden, unternahm Hr. Crafts Untersuchungen auf dem gleichen Gebiete, welche zeigten, dass mit der von mir zuvor beobachteten Dichteverringerung von  $\frac{1}{3}$  des normalen Werthes die obere Grenze der Dissociation noch nicht erreicht sei, und welche er seither, wie bekannt, mit so schönem Erfolge fortgesetzt hat. Bei dem Stande der Untersuchungen war es zur Erreichung weiterer Fortschritte erforderlich, einen genügend geräumigen Feuerraum von noch höherer Temperatur, als sie bisher angewandt worden, zu beschaffen. Dies Ziel, welches ich im vorigen Jahre als das zunächst zu erstrebende hinstellte<sup>2)</sup>, ist seither von Hrn. Crafts<sup>3)</sup> in glücklicher Weise erreicht worden, und es wird diesem Forscher daher möglich sein, die Untersuchungen über Chlor und Brom in ähnlicher Weise zum Abschlusse zu bringen, wie solcher für das Jod bereits in gewissem Sinne erreicht ist. Unter diesen Umständen habe ich meinerseits von der Fortsetzung dieser Arbeiten vorläufig Umgang genommen, welche in den Händen des Hrn Crafts gewiss bald zur Vollendung gelangen werden. Die folgenden Bemerkungen über den Gegenstand mögen mir gestattet sein:

Die Untersuchungen, welche Dr. H. Züblin<sup>4)</sup> im hiesigen Laboratorium angestellt hat, haben gelehrt, dass es weder durch chemische

<sup>1)</sup> R. Maly, Derivate des Thiosinamins. Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Band 57, 2. Abtheilung, S. 573.

<sup>2)</sup> V. Meyer, diese Berichte XIII, 1010.

<sup>3)</sup> Crafts, Compt. rend. 1881, 2. Januar.

<sup>4)</sup> Züblin, Inauguraldissertation, Zürich 1881; dieselbe soll demnächst in Liebig's Annalen veröffentlicht werden.