

viertelstündiges Glühen eine bräunliche Farbe erlangen. Dieselbe ist ziemlich hell und wird selbst durch anhaltendes Glühen kaum dunkler.

Lässt man Orthotitansäurehydrat längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandelt es sich zum Theil in Metatitansäurehydrat. Dasselbe ist der Fall, wenn man Orthohydrat mit kaltem, noch mehr, wenn man es mit heissem Wasser auswäscht. Wird solche Titansäure ge-
glüht, so nimmt sie theilweise oder ganz eine graue oder bläulich-
graue Farbe an. Manchmal ist auch ein mehr grünlicher Ton zu
bemerken.

Die Wahrnehmung, dass die bei den Analysen erhaltene Titan-
säure oft kein einheitliches Aussehen zeigt, veranlasste mich, das
Verhalten der letzteren beim Trocknen und Glühen zu untersuchen.
Nachdem sich hierbei herausgestellt hat, dass das Titandioxyd selbst
durch geringfügige Unterschiede in der Behandlung verschiedene Fär-
bungen annehmen kann, ist jener auffallende Umstand, an dem man
zunächst Anstoss nehmen musste, erklärlich und unbedenklich geworden.
Die Färbungen, welche ich an dem Titandioxyd hervorgebracht habe,
sind diejenigen, welche am Rutil, Anatas und Brookit vorkommen.
Die Färbungen dieser Mineralien brauchen daher nicht unbedingt von
Beimengungen niederer Oxyde des Titans oder von Oxyden fremder
Elemente herzurühren.

Leipzig, im Februar 1888.

**175. Ferd. Evers: Ueber die aus Dinaphtylsulfoharnstoff
durch Addition von Alkylhaloïden entstehenden Basen und deren
Umsetzungsproducte.**

[Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCCIV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch die Untersuchungen von Bernthsen und Klinger¹⁾,
W. Will²⁾ und Rathke³⁾, welche im Anschlusse an die von Claus
im Jahre 1874⁴⁾ veröffentlichten Arbeiten über die durch Addition
von Jodäthyl und Jodmethyl zu Sulfoharnstoff entstehenden Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XV, 566.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1774.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 235, und später: diese Berichte VIII, 41; Ann.
Chem. Pharm. 179, 145.

dungen ausgeführt wurden, ist es erwiesen, dass bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf die Sulfoharnstoffe die halogenwasserstoffsäuren Salze von Basen entstehen, denen die Constitution $\text{NH} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SR} \end{matrix}$ zukommt. Diese Verbindungen, für welche Bernthsen ¹⁾ die Bezeichnung »Imidocarbaminthiosäureäther« eingeführt hat, sind von W. Will in der Phenylreihe, von Will und Bielschowski ²⁾ in der Toly- und von C. Reimarus ³⁾ in der Benzylreihe näher untersucht worden. Auf Veranlassung des Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will habe ich auch den Dinaphtylsulfoharnstoff (α - und β -) in das Gebiet dieser Untersuchungen eingereiht und gebe im Folgenden eine Uebersicht über die Resultate derselben ⁴⁾.

Der α -Dinaphtylsulfoharnstoff, der bereits von Delbos ⁵⁾ und später von Schiff ⁶⁾ dargestellt worden ist, wurde durch 14stündiges Erhitzen von 100 g α -Naphthylamin, 500 g absolutem Alkohol und 50 g Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bei etwa 75° erhalten. Zusatz der berechneten Menge Aetzkalis beschleunigte zwar die Reaction, ergab aber kein so reines Product. Der α -Dinaphtylsulfoharnstoff bildet glänzend weisse, fast geruchlose, nadelförmige Krystalle, die bei 203° (207.5° corrigirt) ⁷⁾ schmelzen und fast unlöslich sind in kaltem und heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Leicht lässt er sich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiren.

Analyse:

	Ber. für C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S		Gefunden
C ₂₁	252	76.83	76.76 pCt.
H ₁₆	16	4.88	4.95 »
N ₂	28	8.54	8.67 »
S	32	9.75	10.02 »
	328	100.00	

Der β -Dinaphtylsulfoharnstoff, bereits von Cosiner ⁸⁾ dargestellt, wurde wie der α -Dinaphtylsulfoharnstoff erhalten. Er krystallisirt in glänzenden, geruchlosen Blättern, die etwas löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether sind und

¹⁾ Verhandlungen des naturhist. med. Vereins, Heidelberg; N.F. 3. B., H. 1. Ann. Chem. Pharm. 211, 85.

²⁾ Diese Berichte XV, 1309.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1348, und Inaug.-Dissert. Berlin 1887.

⁴⁾ Siehe auch Inaug.-Dissert. Erlangen 1888.

⁵⁾ A. de Ch. et de Phys. 3^{me} sér. T. 21, p. 68. Ann. Chem. Pharm. 64, 371 Ref.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. 70, 277; 71, 109.

⁷⁾ Nach Berger, diese Berichte XII, 1860, liegt der Schmelzpunkt zwischen 197—198°.

⁸⁾ Cosiner, diese Berichte XIV, 60, giebt den Schmelzpunkt bei 193° an.

bei 198° (203 corrigirt) ¹⁾ schmelzen. Besonders schön, perlmutterglänzend, krystallisirt er aus heissem Nitrobenzol.

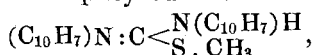
Analyse:

	Ber. für C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S		Gefunden
C ₂₁	252	76.83	76.47 pCt.
H ₁₆	16	4.88	4.96 »
N ₂	28	8.54	8.72 »
S	32	9.75	10.14 »
	328	100.00	

Einwirkung von Jodmethyl auf α -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Jodmethyl und α -Dinaphtylsulfoharnstoff reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander. Bei Temperaturen unter 100° (60—90°) ist die Einwirkung eine sehr unvollkommene; bei Temperaturen über 110° tritt unter starker Mercaptanentwicklung vollständige Versetzung der Substanz ein. Am besten gelang die Reaction, wenn man gleiche Moleküle Jodmethyl und Dinaphtylsulfoharnstoff im geschlossenen Rohr bei 100° 7—8 Stunden lang erhitzte. Das stark nach Mercaptan riechende Reactionsproduct wurde mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht, bis sich nichts mehr löste. Die Lösung geht sehr schwer vor sich und kann durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werden. Sie wird, noch heiss, in stark verdünnte Natronlauge filtrirt, worauf sich die Base in Form weisser Flocken, die sich beim Umrühren zusammenballen, abscheidet. Dieselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. (Ausbeute kaum 50 pCt. des angewandten Dinaphtylsulfoharnstoffs).

Der α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther,



krystallisirt in farblosen, flachen, prismatischen Krystallen, die bei 136° schmelzen, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aether langsam, aber vollständig löslich sind. Die freie Base ist sehr beständig.

Analyse:

	Ber. für C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₂	264	77.19	76.82	— pCt.
H ₁₈	18	5.26	5.54	— »
N ₂	28	8.19	8.84	8.38 »
S	32	9.36	9.74	— »
	342	100.00		

Salze. Das Jodhydrat, welches direct bei der Addition des Jodmethyls zu Dinaphtylsulfoharnstoff entsteht und sich aus der heissen

Lösung des Reactionsproductes in Form kleiner, farbloser Krystalle abscheidet, die am Lichte schnell gelb und dann unlöslich werden, schmilzt bei 174°. Das Gelbwerden des Salzes rührt, wie dies schon Rathke bei dem Jodhydrat der entsprechenden Phenylverbindung gezeigt hat, von der Bildung eines unlöslichen Polyjodides her. Dasselbe entsteht auch, wenn man die wässrige Lösung des Jodhydrates mit Jodjodkalium versetzt.

Ber. für C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S.HJ	Gefunden
J 27.02	27.20 pCt.

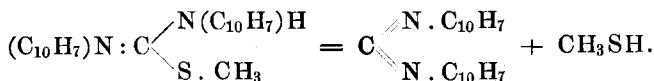
Das Platinsalz, (C₂₂H₁₈N₂S)₂H₂PtCl₆, erhielt ich als gelbes Krystallpulver. Es ist in viel heissem Wasser und heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 202° unter Zersetzung.

Berechnet	Gefunden
Pt 18.00	18.00 pCt.

Da Claus und Hermes¹⁾ bei der Einwirkung von 1 Mol. Jodalkyl auf 2 Mol. Sulfoharnstoff ein anderes Additionsproduct erhalten hatten, wie bei der Einwirkung gleicher Moleküle, nämlich eine Verbindung von der Zusammensetzung (CH₄N₂S)RJ, so versuchte ich, die entsprechende Substanz aus dem α -Dinaphtylsulfoharnstoff zu gewinnen. Der Versuch ergab jedoch, dass ein Theil des letzteren unverändert blieb, während dieselbe Base, wie oben, erhalten wurde. Ein analoges Verhalten hat schon C. Reimarus bei der entsprechenden Benzylverbindung beobachtet.

Verhalten der Base bei höherer Temperatur.

Wird die Base vorsichtig in einem Kölbchen erhitzt, so entweicht Methylmercaptan, welches in einer mit etwas Alkohol und frisch gefälltem Quecksilberoxyd versehenen vorgelegten U-Röhre aufgefangen und als Quecksilbermercaptid (farblose Nadeln, die ohne zu schmelzen sich bei 118° zersetzen) identificirt werden kann. Der Rückstand lässt sich aus Benzol, welches Weith²⁾ zum Umkrystallisiren des Carbodiphenylimids vorgeschlagen hat, nicht krystallisirt erhalten. Wird derselbe mit verdünnter Salzsäure gekocht, so geht er fast vollständig in α -Dinaphtylharnstoff über, welcher, aus heissem Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten wird, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. Die Base geht demnach beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Mercaptan in das α -Carbodinaphtylimid über:



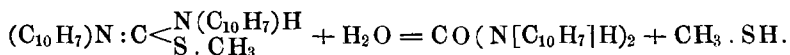
¹⁾ Diese Berichte VIII, 41.

²⁾ Diese Berichte VII, 12.

In reinem Zustande ist dieses Carbodiimid schon von Huhn¹⁾ in Prismen, die bei 93—94° schmelzen, durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine siedende Mischung von α -Dinaphtylsulfoharnstoff und Benzol erhalten worden.

Verhalten der Base gegen Alkali.

Wird die α -Methylbase mit alkoholischem Kali einige Zeit erhitzt, so tritt starker Mercaptangeruch auf. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus heissem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt, kleine nadelförmige Krystalle liefert. Dieselben erweisen sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (268° unter Zersetzung) und durch ihre Schwerlöslichkeit als der im Sinne folgender Gleichung entstandene α -Dinaphtylharnstoff:



α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäureäthyläther.

Derselbe wurde wie die α -Methylbase erhalten. Er bildet farblose, grosse prismatische Krystalle, die bei 98° schmelzen und in heissem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden
C_{23}	276	77.53	77.19 pCt.
H_{20}	20	5.62	5.98 »
N_2	28	7.87	8.24 »
S	32	8.98	9.40 »
	356	100.00	

Salze. Das Jodhydrat bildet kleine farblose, büschelförmig zusammenhängende Nadeln, die bei 157° schmelzen und, wie das Jodhydrat der α -Methylbase, am Lichte gelb werden. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Platinsalz $(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$: kleine gelbe Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.53	17.50 pCt.

Die α -Aethylbase verhält sich gegen Alkalien und bei höherer Temperatur genau so, wie die Methylbase.

Das α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiopropyl krystallisirt in grossen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 95° schmelzen. Das Jodhydrat dieser Base bildet feine, glänzende, bei 97° schmelzende

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2405.

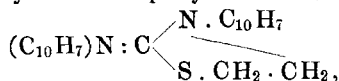
Nadeln und ist äusserst schwer löslich in Wasser, selbst bei Zusatz von Salzsäure. Die Ausbeute ist weit geringer wie bei der α -Methylbase.

Ber. für $C_{24}H_{22}N_2S$	Gefunden
S 8.65	8.89 pCt.

Platinsalz: $(C_{24}H_{22}N_2S)_2H_2PtCl_6$.

Berechnet	Gefunden
Pt 17.13	16.93 pCt.

Das α -Naphthylimidonaphthylcarbaminthioäthylen,



kann zweckmässiger durch Erhitzen am Rückflusskühler (bei 100^0) erhalten werden (Ausbeute etwa 60 pCt. des angewandten Dinaphthylsulfoharnstoffs). Es krystallisirt in sternförmig gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 139^0 schmelzen und in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind.

Analyse:

	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2S$	Gefunden
C_{23}	276 77.97	77.39 pCt.
H_{18}	18 5.08	5.95 »
N_2	28 7.91	8.14 »
S	32 9.04	9.37 »
	354 100.00	

Das Platinsalz, $(C_{23}H_{18}N_2S)_2H_2PtCl_6$, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das sich oberhalb 200^0 zersetzt und in viel heissem Wasser und heissem Alkohol löslich ist.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	17.59	17.34	17.54 pCt.

Einwirkung von Jodmethyl auf β -Dinaphthylsulfoharnstoff.

Das β -Naphthylimidonaphthylcarbaminthiomethyl ist am besten nach der von Claus und später von Rathke angewandten Methode zu erhalten, welche die Einwirkung des Jodmethyls bei Gegenwart von Alkohol vor sich gehen liessen. Die Ausbeuten sind aber auch hierbei, wie bei allen später folgenden Additionsproducten des β -Dinaphthylsulfoharnstoffs wegen der leichten Zersetzlichkeit des Reactionsproductes sehr unbefriedigend. Gleiche Moleküle Jodmethyl und β -Dinaphthylsulfoharnstoff und die fünffache Menge Alkohol (96 pCt.) wurden unter Druck bei 80^0 im Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt, das flüssige Reactionsproduct mit mässig heissem Wasser geschüttelt und in kalte verdünnte Natriumcarbonatlösung, besser verdünnte Ammoniakflüssig-

keit, filtrirt. Die Base schied sich dabei in kleinen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln aus. Dieselbe schmilzt bei 110° und ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Aus Alkohol lässt sie sich schwer umkrystallisiren, da sie hierbei leicht in einen öligen, röthlichen, nicht näher untersuchten Körper übergeht.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf β -Dinaphtylsulfoharnstoff erfolgt bei Gegenwart von Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch sind zur Vollendung der Reaction mehrere Wochen nothwendig. Zur Erzielung besserer Ausbeuten wäre diesem Verfahren der Vorzug zu geben.

Schwefelbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
S	9.36	9.67 pCt.

Platinsalz. Glänzende, sternförmig gruppirte, eckige Kryställchen, die sich, ohne zu schmelzen, über 150° zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	17.95 pCt.

Das β -Naphthylimidonaphtylcarbaminthioäthyl wird wie die β -Methylbase erhalten, bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 106° schmelzen und ist noch leichter zersetzlich, wie die β -Methylbase. In warmem Wasser ist die freie Base, ebenso wie die β -Methylbase, nicht ganz unlöslich.

	Berechnet	Gefunden
S	8.98	9.26 pCt.

Platinsalz. Kleine, gelbe, spitze Kryställchen, die sich über 155° , ohne zu schmelzen, zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.53	17.41 pCt.

Das β -Naphthylimidonaphtylcarbaminthiopropyl ist aus der wässerigen Lösung des Jodhydrates nicht direct krystallinisch zu erhalten. Beim vorsichtigen Lösen des Niederschlages in gelinde erwärmtem Alkohol erhält man die β -Propylbase in sehr kleinen, sternförmig zusammenhängenden Nadeln, die bei $65-66^{\circ}$ schmelzen. Dieselben zersetzen sich leicht. Ausbeute äusserst gering.

Platinsalz. Gelbes krystallinisches Pulver, welches sich über 120° , ohne zu schmelzen, zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.13	16.77 pCt.

Das β -Naphthylimidonaphtylcarbaminthioäthylen wurde, wie die α -Aethylenbase, durch Erhitzen des β -Dinaphtylsulfoharnstoffs mit Aethylenbromid am Rückflusskühler erhalten. Die Ausbeute war besser, wie bei dem β -Methyl-, Aethyl- und Propyläther. Die β -Aethylen-

base krystallisirt aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättern, die bei 172° schmelzen und am Lichte röthlich werden. Die Base ist ziemlich beständig.

Ber. für C ₂₃ H ₁₈ N ₂ S	Gefunden
N 7.91	8.06 pCt.

Das Platinsalz, (C₂₃H₁₈N₂S)₂H₂PtCl₆, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, dass sich bei 146°, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Berechnet	Gefunden
Pt 17.59	17.55 pCt.

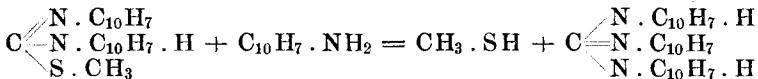
Einwirkung von Ammoniak und von Naphtylamin auf die freien Basen.

C. Reimarus hat den Versuch Rathke's, aus den Basen durch Einwirkung von Ammoniak das disubstituirte Guanidin zu erhalten, ohne Erfolg in der Benzylreihe wiederholt; ebensowenig gelang es ihm, durch Einwirkung von Benzylamin auf die Basen das noch nicht bekannte Tribenzylguanidin zu gewinnen. Beide Versuche gelingen in der Naphtylreihe sehr leicht.

2 g α -Methylbase wurden mit einer gesättigten Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150 bis 160° fünf Stunden lang erhitzt. Der stark nach Mercaptan riechende Inhalt der Röhre war zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden kleine, flache Nadeln erhalten, die bei 200° schmolzen. Obwohl diese Eigenschaften für das schon von Perkin¹⁾ dargestellte α -Dinaphtylguanidin stimmen, so wurde doch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Ber. für C ₂₁ H ₁₇ N ₃	Gefunden
N 13.50	13.64 pCt.

Das α -Trinaphtylguanidin wurde erhalten, indem man gleiche Moleküle α -Methylbase und α -Naphtylamin mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzte. Das deutlich nach Mercaptan riechende, flüssige Reactionsproduct erstarrte auf Zusatz von etwas Wasser krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:



Das α -Trinaphtylguanidin bildet flache, nadelförmige, farblose Krystalle, die bei 178° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich; in verdünnten Säuren ist es sehr schwer löslich.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 98, 238.

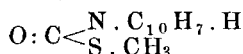
Analyse:

	Ber. für $C_{31}H_{23}N_3$		Gefunden
C_{31}	372	85.13	84.74 pCt.
H_{23}	23	5.26	5.69 »
N_3	42	9.61	9.66 »
	<u>437</u>	<u>100.00</u>	

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die Basen bei höherer Temperatur.

Der Versuch wurde mit der α -Methyl- und Aethylenbase angestellt. 6 g Methylbase wurden mit 30 g zwanzigprocentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr fünf Stunden lang auf 160° erhitzt. Der deutlich nach Mercaptan riechende Inhalt des Rohrs war zum Theil krystallinisch erstarrt. Die von der erstarrten Masse abgegossene Flüssigkeit gab auf Zusatz von verdünnter Natronlauge einen weissen Niederschlag von α -Naphtylamin. Der feste Rückstand des Rohrs wurde mit heisser verdünnter Salzsäure zur Entfernung unveränderter Base ausgezogen und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der α -Naphthylcarbaminthiosäure-methyläther,

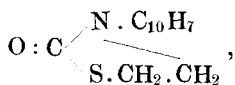


krystallisirt in büschelförmig zusammenhängenden, kleinen, farblosen Nadeln, die bei 122° schmelzen. Er ist in verdünntem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten lange nadelförmige Krystalle von α -Mononaphthylharnstoff aus (zersetzen sich bei 250° , ohne vorher zu schmelzen).

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{11}NOS$		Gefunden
C_{12}	144	66.36	66.07 pCt.
H_{11}	11	5.07	5.38 »
N	14	6.45	6.76 »
O	16	7.37	— »
S	32	14.75	15.07 »
	<u>217</u>	<u>100.00</u>	

Der α -Naphthylcarbaminthiosäure-äthylenäther,



wurde ähnlich wie der Methyläther, jedoch mittelst verdünnter Salzsäure und bei 200° erhalten. Da das Reactionsproduct sehr dunkel

gefärbt war, so wurde Entfärben mittelst Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren nöthig und die Ausbeute dadurch eine geringe. Der Aethylenäther krystallisirt in kleinen, fast farblosen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln, die bei 102° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{11}NOS$			Gefunden
C_{13}	156	68.12	67.71 pCt.
H_{11}	11	4.80	5.13 »

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Basen bei höherer Temperatur.

Moleculare Mengen α -Methylbase und Schwefelkohlenstoff wurden im geschlossenen, vorher getrockneten Rohr vier Stunden lang auf 168 — 180° erhitzt. Der Röhreninhalt war beim Erkalten erstarrt und hatte einen senförlartigen Geruch. Er wurde in heissem Alkohol gelöst. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Base bestanden. Dieselben wurden mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er bildete dann kleine Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen.

Aus der ersten Mutterlauge, in welcher neben α -Naphtylsenfölnoch unveränderte Base enthalten war, konnte nach der von W. Will und Bielschowski vorgeschlagenen Methode ¹⁾ mittelst kalter verdünnter Natronlauge nichts mehr ausgezogen werden. Auf Zusatz von etwas Wasser fiel das α -Naphtylsenföl aus; dasselbe liess sich durch Auswaschen mit heisser verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol in centimeterlangen, gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 53° schmolzen ²⁾.

Der bei der Reaction entstandene α -Naphtyldithiocarbaminsäure-methyläther, $S : C \begin{cases} N \cdot C_{10}H_7 \cdot H \\ S \cdot CH_3 \end{cases}$, ist in verdünntem, heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Aether. In Wasser und verdünnten Säuren ist er unlöslich, in kalter Natronlauge spurenweise löslich; von heisser Natronlauge wird er vollständig gelöst, durch Säuren aus dieser Lösung aber nicht wieder gefällt.

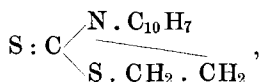
Da die Ausbeute eine sehr geringe war, so konnte nur eine Stickstoff- und Schwefelbestimmung gemacht werden.

Ber. für $C_{12}H_{11}NS_2$		Gefunden
N	6.01	6.33 pCt.
S	27.47	27.70 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 1311.

²⁾ Mainzer, diese Berichte XV, 1414 giebt den Schmelzpunkt des α -Naphtylsenföls bei 58° an.

Der α -Naphtyldithiocarbaminsäure-äthylenäther,



wurde in derselben Weise, wie der Methyläther, bei 160° erhalten. Da derselbe in Alkohol schwerlöslich ist, so lässt er sich vom Naphtylsenöl leicht trennen. Er scheidet sich aus der noch heissen Lösung in perlmutterglänzenden Blättern aus, die bei $198-199^\circ$ schmelzen. Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Zusatz von etwas Wasser das α -Naphtylsenöl aus, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 53° schmilzt. Die Ausbeute ist befriedigend.

Der Aethylenäther ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich.

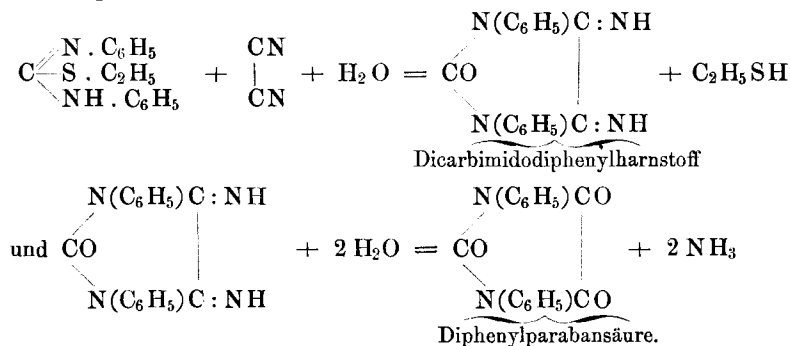
Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS}_2$		Gefunden
C_{13}	156	63.67	63.48 pCt.
H_{11}	11	4.49	4.78 »
N	14	5.72	5.99 »
S_2	64	26.12	26.43 »
	245	100.00	

Einwirkung von Cyan auf den α -Naphtylimidonaphtyl-carbaminthiosäure-methyläther.

Aehnlich wie die aromatischen Amine absorbiren nach Untersuchungen von Maly¹⁾ und Andreasch²⁾ die Thioharnstoffe in alkoholischer Lösung leicht Cyan. Es entstehen Cyanide, welche durch Erhitzen mit Säuren in Thioparabansäuren übergehen.

C. Reimarus hat die Einwirkung von Cyangas auf die Imido-carbaminthiosäureäther der Benzyl- und Phenylreihe studirt und gefunden, dass auch hier die Reaction ähnlich verläuft, wie oben, dass jedoch nicht die Thioverbindungen, sondern unter Mercaptanabspaltung die entsprechenden Sauerstoffverbindungen entstehen:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 129; 73, 180 und Journ. f. prakt. Chem. 104, 13.

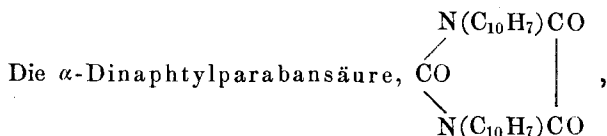
²⁾ Diese Berichte XIV, 1447.

Cyan wirkt auf den Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther nicht so einfach ein, wie auf die entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen, da diese Base in Alkohol schwer löslich ist, die Einwirkung deshalb bei erhöhter Temperatur geschehen muss und hierdurch eine grössere Menge harziger Substanzen entsteht, welche die Krystallisation sehr beeinträchtigen.

10 g Methylbase wurden in heissem Alkohol gelöst und die bei möglichst mässiger Temperatur erhaltene Lösung mit Cyangas gesättigt. Aus der stark nach Mercaptan riechenden Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Base bestanden und, mit Thierkohle entfärbt, zwischen 140 — 146° schmolzen. Es war nicht möglich, das Reactionsproduct von der unveränderten Base zu trennen, da Säuren ein Verseifen des ersteren bewirken; auch führten Krystallisationsmittel nicht zum Ziele. In der Erwartung, dass sich das Verseifungsproduct wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren leichter rein darstellen liesse, wurden die Krystalle in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle aus, die, mit Aether ausgewaschen und mehrmals umkrystallisirt, bei 246° schmolzen. Wie die Analyse zeigte, waren diese Krystalle die erwartete Verbindung, die α -Dinaphtylparabansäure, und die Reaction war demnach in derselben Weise verlaufen, wie dies Reimarus bei den entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen nachgewiesen hat.

Analyse:

	Ber. für $C_{23}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C_{23}	276	75.41	75.13 pCt.
H_{14}	14	3.83	4.06 »
N_2	28	7.65	7.93 »
O_3	48	13.11	— »
	366	100.00.	



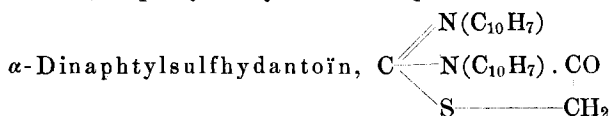
ist in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich, in Aether schwer, in verdünnten Säuren und in Wasser unlöslich. Gegen Alkali verhält sie sich genau so, wie die zusammengesetzten Parabansäuren im Allgemeinen¹⁾. Wird die Säure mit alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure, α -Naphtylamin und Oxalsäure, welche nach den üblichen Methoden nachgewiesen wurden.

¹⁾ A. W. Hofmann, Jahresber. 1861, 529.

Aus der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Mutterlange lässt sich noch ein weit grösserer Theil der Dinaphtylparabansäure gewinnen, wenn man dieselbe mit verdünnter Salzsäure erhitzt und die sich ausscheidenden Krystalle in verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Die so gewonnene Säure bildet ebenfalls kleine, bei 246° schmelzende Nadeln.

Einwirkung von Monochloressigsäure auf die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen.

Die Monochloressigsäure wirkt auf Dinaphtylsulfoharnstoff ebenso glatt ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Trägt man moleculare Mengen α -Dinaphtylsulfoharnstoff in geschmolzene Chloressigsäure ein, so entsteht unter starker Chlorwasserstoffentwicklung das dem Lange'schen¹⁾ Diphenylsulphydantoïn entsprechende



Dasselbe bildet gelbliche, glänzende, kleine eckige Blättchen, die bei 176° schmelzen²⁾, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind. Durch Kochen mit Barytwasser, auch bei Zusatz von Alkohol, geht es nicht in Dinaphtylsulphydantoïnsäure über. Analog verhält sich auch das Diphenylsulphydantoïn.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$		Gefunden
C_{23}	276	75.00	74.73 pCt.
H_{16}	16	4.35	4.60 »
N_2	28	7.61	7.73 »
S	32	8.69	8.99 »
O	16	4.35	
	368	100.00	

Das β -Dinaphtylsulphydantoïn schmilzt bei 174° und ist äusserlich dem α -Dinaphtylsulphydantoïn gleich. Auch gegen Lösungsmittel und gegen Barytwasser verhält es sich wie dieses.

Analyse:

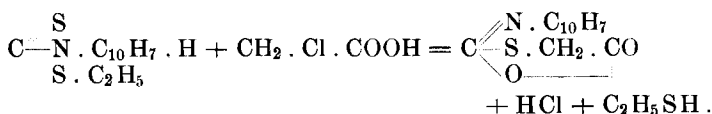
	Berechnet	Gefunden
C_{23}	75.00	74.80 pCt.
H_{16}	4.35	4.47 »
N_2	7.61	7.73 »
S	8.69	9.03 »
O	4.35	
	100.00	

¹⁾ Diese Berichte XII, 595 und Inaug.-Diss. Göttingen 1880.

²⁾ Bei derselben Temperatur schmilzt auch das Diphenylsulphydantoïn.

Auf die Imidocarbaminthiosäureäther, weder der Naphtyl- noch der Phenyl- oder Tolyreihe, wirkt Monochloressigsäure nicht ein.

Liebermann¹⁾ hat aus dem Phenylsulfurethan und Monochloressigsäure das Phenylsenfölglycolid erhalten — dieselbe Verbindung, die Lange aus dem Diphenylsulfhydantoin durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt hat. Es lag der Gedanke nahe, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure auf die Dithiocarbaminsäurealkyläther (Dithiourethane) in derselben Weise verlief, indem unter Mercaptanabspaltung die eine Bindung des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Schwefelatoms gelöst und der Glycolsäurerest anaddirt würde:



Da die Alkyläther der Naphtyldithiocarbaminsäure schwer in grösserer Menge zu erhalten waren, so wurde der Versuch mit der leichter darstellbaren entsprechenden Phenylverbindung und den beiden Tolyverbindungen (*o*- und *p*-) angestellt.

Das nach den Angaben von W. Will dargestellte Phenylthiocarbaminsäureäthyl wurde mit der molecularen Menge Monochloressigsäure und der zehnfachen Menge stark verdünntem Alkohol unter Rückflusskühlung 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die entweichenden Dämpfe wurden in Alkohol aufgefangen und mittelst des Quecksilber- und Bleisalzes als Aethylmercaptan identificirt. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten flache, nadelförmige Krystalle aus, die in heissem Wasser und in Alkohol und Aether leicht löslich waren und bei 143° schmolzen.

Lange giebt den Schmelzpunkt des Phenylsenfölglycolids bei 148° an. Er hat auch 2 Krystallformen des Glycolids (Nadeln und Blättchen) beobachtet.

Die Analyse gab stimmende Zahlen für das Phenylsenfölglycolid:

	Berechnet		Gefunden	
	für C ₉ H ₇ NSO ₂		I.	II.
C ₉	108	55.96	56.07	55.92 pCt.
H ₇	7	3.63	4.26	4.21 »
N	14	7.25	7.41	— »
S	32	16.58	16.87	— »
O ₂	32	16.58	—	— »
	193	100.00.		

Um die Substanz zu identificiren, wurde dieselbe mit Barytwasser erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, das die Reactionen des Anilins zeigte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 121.

Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und gab dann, mit Eisenchloridlösung und Ammoniak versetzt, eine rothviolette Färbung — eine Reaction, die Andreasch¹⁾ entdeckt und zum Nachweis der Thioglycolsäure vorgeschlagen hat. Es ging aus alledem hervor, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure in der erwarteten Weise verlaufen war.

Wie der Aethyläther verhält sich auch der Propyl- und Allyläther der Phenylthiocarbaminsäure; man erhält dasselbe, bei 143° schmelzende Phenylsenfölglycolid. Mit dem entsprechenden Methyläther ist mir dagegen die Reaction nicht gelungen. Ich erhielt dabei ein Gemisch zweier Krystallformen, welches zwischen 165 und 171° schmolz und nicht getrennt werden konnte.

Derselbe Versuch gelang auch mit den Tolyldithiourethanen. Die *o*-Verbindung giebt, mit Monochloressigsäure in derselben Weise, wie oben, behandelt das bei 120° schmelzende, in feinen Nadeln krystallisirende *o*-Tolylsenfölglycolid, das bereits von Völtzkow²⁾ aus dem *o*-Tolylsulfurethan und Chloressigsäure dargestellt worden ist. Ebenso entsteht auch aus *p*-Tolyldithiourethan das von demselben Chemiker schon dargestellte *p*-Tolylsenfölglycolid, welches in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 159° schmilzt (nach Völtzkow 162°).

Anders wie die Alkyläther der Thiocarbaminsäuren verhalten sich die Alkylenäther derselben gegen Monochloressigsäure. Wird der Aethylenäther der Phenylthiocarbaminsäure mit Monochloressigsäure (gleiche Moleküle) und Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, so entweicht neben Salzsäuredämpfen in Strömen Thioglycolsäure, welche nach der Andreasch'schen Reaction leicht nachgewiesen werden konnte. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten flache, nadelförmige, farblose Krystalle aus, die bei 79° schmelzen und in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind. Wie die Analyse zeigt, bestehen dieselben aus dem (Will'schen) Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure:

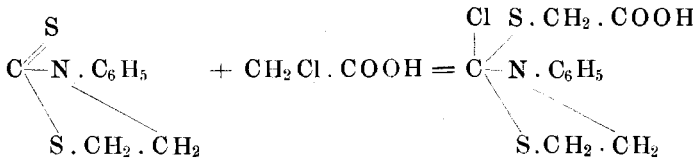
	Ber. für C ₉ H ₉ NOS		Gefunden
C ₉	108	60.33	60.11 pCt.
H ₉	9	5.03	5.32 »
N	14	7.82	8.04 »
O	16	8.94	— »
S	32	17.88	18.15 »
	179	100.00	

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff und Thioglycolsäure lässt sich nur in der Weise erklären, dass analog, wie bei der Einwirkung

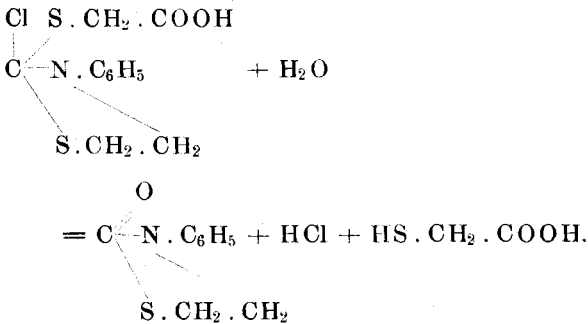
¹⁾ Diese Berichte XII, 1385.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1579.

von Alkylhaloïden auf die Dithiourethane, ein Additionsproduct entsteht, welches, noch leichter zersetzlich, als das entsprechende Will'sche Jodmethyladditionsproduct, sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die erwähnten Substanzen spaltet. Der Process lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



und



Es ist mir nicht gelungen, das Zwischenproduct zu isoliren. Nimmt man bei der Einwirkung der Chloressigsäure statt des Alkohols Benzol oder Eisessig, so erfolgt keine Reaction, ebenso wenig, wenn man das Dithiourethan in geschmolzene Chloressigsäure einträgt.

Der Versuch wurde auch mit dem Aethylenäther der α -Naphthyl-dithiocarbaminsäure und dem der beiden Tolyldithiocarbaminsäuren (*o*- und *p*-) angestellt. Auch hier verlief derselbe in der obenerwähnten Weise. Man erhielt den α -Naphthylcarbaminthiosäureäthylenäther, bezw. die beiden von W. Will und Bielschowski bereits dargestellten Aethylenäther der Tolyrcarbaminthiosäuren.

Berlin, den 9. März 1888.