

Sulfate durch Erhitzen in einem mit Ammoniak beladenen Luftstrome in normale Salze überführt, wie dies von Krüss¹⁾ angegeben worden ist.

Soll die Methode der Analyse auf Metawolframate angewendet werden, so sind dieselben durch Kochen und wiederholtes Eindampfen mit Ammoniak in gewöhnliche Wolframate überzuführen und die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung wird dann, wie erläutert, gefällt. Blei- und Silbersalze werden am besten mit äusserst verdünnter Chloralkalilösung, die übrigen Metall- und Erdalkalisalze durch wiederholtes Schmelzen mit Natron-Kalicarbonat zerlegt, die vereinigten alkalischen Auszüge mit Essigsäure in gelinder Wärme neutralisirt und, wie angegeben, gefällt.

Es sei besonders hervorgehoben, dass die anzuwendenden Reagenzien mit äusserster Sorgfalt zu reinigen sind. Sämmtliche fixe Rückstände aus dem Quecksilbersalz, der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure und dem Ammoniak würden sich in der Vanadinsäure wiederfinden, in welchem Falle dieselbe schwer oder garnicht schmilzt.

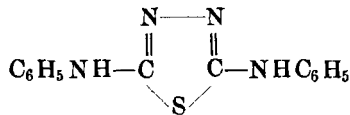
Berlin, im Februar 1890. II. chemisches Institut der Universität.

54. D. S. Hector: Derivate von Thioharnstoffen.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

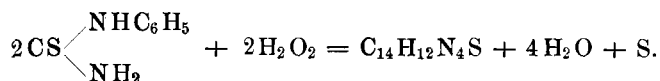
In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich die Einwirkung von einigen Oxydationsmitteln auf Phenylthioharnstoff beschrieben. Die angewandten Oxydationsmittel waren: salpetrige Säure, Eisenchlorid, alkoholische Jodlösung und Wasserstoffsperoxyd. Bei Einwirkung auf Phenylthioharnstoff gaben sie sämmtlich dasselbe Reactionsproduct, das die empirische Formel $C_{14}H_{12}N_4S$ hatte, und dessen rationelle Zusammensetzung wahrscheinlich durch folgende Formel ausgedrückt wird:



¹⁾ Diese Berichte XX, 1682.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1176.

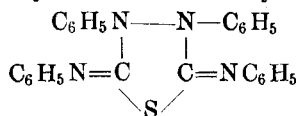
Die Reaction vollzog sich nach der Gleichung:



Da es interessant war zu sehen, ob andere aromatische Thioharnstoffe sich gegen Wasserstoffsperoxyd ¹⁾ analog verhielten, was anzunehmen war, so habe ich einige solche Thioharnstoffe dargestellt und bisher das Diphenyl-, das α - und β -Naphtyl-, das *o*- und *p*-Tolyl- und das *m*-Xylylderivat untersucht. Es ist aus dieser Untersuchung hervorgegangen, dass die betreffenden Thioharnstoffe sich dem Phenylthioharnstoff ganz analog verhalten und Verbindungen geben, die Basen sind und homolog mit dem aus dem letzteren Thioharnstoffe erhaltenen Producte $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, welche Verbindung ich in meiner früheren Mittheilung nach der Terminologie des Prof. Widman ²⁾ Dianilido-oiazthiol genannt habe. Da es vielleicht nicht rathsam ist, die in letzter Zeit dargestellten homologen Oiazthiolverbindungen in Analogie mit jenem Namen zu benennen, so habe ich denselben gegen den rationelleren Namen Diphenyl-diamido-oiazthiol ausgetauscht.

Auch die zweifach substituirtten aromatischen Thioharnstoffe geben bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd Oiazthiolverbindungen, die als Dihydro-oiazthiolderivate aufzufassen sind. Nur ein solches habe ich bisher dargestellt und zwar

Tetraphenyl-diimido-tetrahydro-oiazthiol,



Diese Verbindung wird aus Diphenylthioharnstoff mit Wasserstoffsperoxyd erhalten. 10 g Diphenylthioharnstoff wurden in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Die Lösung wurde dann mit 60 g 3procentiger Wasserstoffsperoxydlösung gekocht, wobei sich die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel trübte. Nachdem sie einige Minuten gekocht hatte, wurde sie filtrirt, wobei Schwefel als ein dickes, zähes Oel auf dem Filter hinterblieb. Die erkaltete und nochmals filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei das Chlorhydrat der Base als ein halbflüssiges Oel ausfiel. Dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei eine weisse, dicke Fällung erhalten wurde, die sich zu einem Klumpen zusammenballte. Diese Fällung erwies sich bei

¹⁾ Das sich als das vortheilhafteste von den genannten Oxydationsmitteln erwiesen hat.

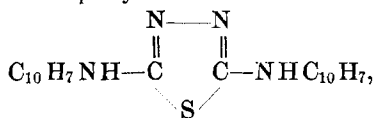
²⁾ Journ. f. pract. Chem. 38, 185.

der Analyse als die gesuchte Base. Sie wurde aus Alkohol umkry-
stallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	74.28	73.87 pCt.
H	4.76	5.06 »
N	13.33	13.61 »

Die Verbindung schmilzt bei 131⁰. Sie giebt mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser schwer lösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Salze. Mit Platinchlorid giebt sie ein braunes Doppelsalz.

Di- α -naphthyl-diamido-oiazthiol,



wird bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf α -Naphthylthioharnstoff erhalten. 2 g α -Naphthylthioharnstoff wurden in kochendem Alkohol gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann 12 g 3procentiger Wasserstoffsperoxydlösung. Nach einigen Augenblicken trübte sich die Flüssigkeit und wurde durch ausgeschiedenen Schwefel grünlich-gelb. Nachdem sie einige Minuten gekocht hatte, wurde sie filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit fiel ein dickes, zähes, dunkles Oel aus. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so fielen grau-weiße Flocken aus, die sich zu einem grauen, nahezu halbflüssigen Klumpen zusammenballten. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wobei eine weiße, wengleich geringe Fällung erhalten wurde.

Die weiße Fällung, die ich für das gesuchte α -Naphthylderivat hielt, wurde in dieser Weise nur mit geringer Ausbeute erhalten. Das graue, beim Erkalten ausfallende Oel, das Chlorhydrat der Base, war, wie der Versuch zeigte, in kaltem Alkohol schwer löslich und in Wasser nahezu unlöslich. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, versuchte ich andere Lösungsmittel und Säuren, doch mit keinem besseren Resultate. Folgende Darstellungsmethode fand ich zuletzt als beste.

Der α -Naphthylthioharnstoff, welcher auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde in soviel Wasser aufgeschlämmt, dass das sich bildende Chlorhydrat auch nach dem Erkalten des Wassers gelöst blieb. Gewöhnlich wurde 1 L Wasser auf 2 bis 3 g Thioharnstoff genommen. Das kochende Wasser wurde mit Salzsäure und dann mit Wasserstoffsperoxydlösung versetzt. Dabei schied sich nahezu momentan Schwefel aus. Die Flüssigkeit wurde eine kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde mit

Ammoniak gefällt, wobei eine reiche Ausbeute von Di- α -naphtyldi-amido- α -thiol erhalten wurde. Die Fällung wurde aus Alkohol krystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden		
für $C_{22}H_{16}N_4S + C_2H_5OH$		I.	II.	III.
C	69.56	69.37	69.48	— pCt.
H	5.31	5.45	5.89	— »
N	13.53	—	—	13.85 »

Eine Bestimmung des Krystallalkohols gab:

	Berechnet	Gefunden
1 Mol. C_2H_5OH	11.11	11.07 pCt.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 120° getrockneten, alkoholfreien Substanz gab in Procenten:

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_4S$	Gefunden
N	15.22	14.74 pCt.

Die freie Base ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Lässt man die alkoholische Lösung langsam freiwillig verdunsten, so krystallisirt die Base in weissen Nadeln heraus, die leicht einen röthlichen Farbenton annehmen. Sie schmelzen bei 104° . Aus Aceton krystallisirt, schmilzt die Base bei 136° . Bei schnellem Verdunsten bleibt sie als ein Oel zurück.

Wird das Chlorhydrat der Base in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, so erhält man eine weisse Fällung, die in Alkohol löslich ist, aus welchem das Quecksilberchloriddoppelsalz in lichtbraunen Krystallen auskrystallisirt. Das Doppelsalz schmilzt unter 100° .

Mit Kaliumchromat oder -bichromat wird eine gelbe Fällung erhalten. Platinchlorid giebt ein Chloroplatinat, $(C_{22}H_{16}N_4S, HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Das Platindoppelsalz ist lichtbraun, in Wasser und Alkohol unlöslich; es schmilzt unter Zersetzung bei 224 — 225° zu einer halbflüssigen Masse. Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.06	16.89 pCt.

Eine Silbernitratverbindung, $C_{22}H_{16}N_4S \cdot AgNO_3$, wird als eine in Alkohol unlösliche Fällung erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Base mit Silbernitratlösung versetzt wird. Die Verbindung wird von Sonnenlicht geschwärzt. Eine Silberbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	20.07	20.27 pCt.

Das Pikrat, $C_{22}H_{16}N_4S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + \frac{1}{2} C_2H_5OH$, wird erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Base mit einer berechneten Menge von alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wird, wonach man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, gelben Körnern heraus, die unter 100° zu einer

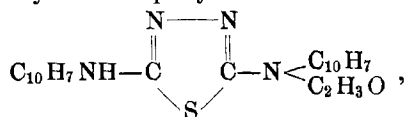
braunen, glasigen Flüssigkeit schmelzen, die nach ihrem Erstarren bei Reibung eine schöne gelbe Farbe annimmt. Eine Analyse von bei 90° getrocknetem Salze gab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.41	17.01 pCt.

Eine Bestimmung des Krystallalkohols gab:

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2}$ C ₂ H ₅ OH	3.58	3.84 pCt.

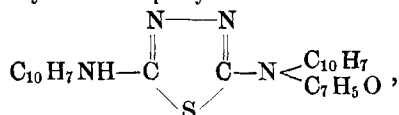
Acetyldi- α -naphtyldiamidooiazthiol,



wird erhalten, wenn die α -Naphtylbase mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 263° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
N	13.66	13.75 pCt

Benzoyldi- α -naphtyldiamidooiazthiol,

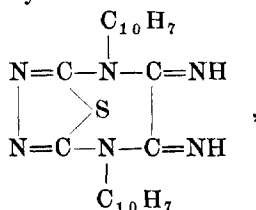


wird beim Kochen der α -Naphtylbase mit Benzoylchlorid erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich; sie schmilzt bei 270°

Eine Stickstoffbestimmung gab:

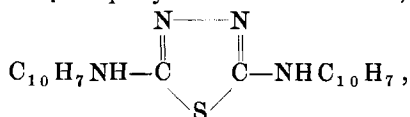
	Berechnet	Gefunden
N	11.87	12.00 pCt.

Di- α -naphtyldiamidooiazthiolcyanid,



entsteht beim Einleiten von Cyangas in eine warme alkoholische Lösung der α -Naphtylbase. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung aus; sie schmilzt bei 203°. Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	20.15 pCt.

Di- β -naphtyldiamidooiazthiol,

dessen Zusammensetzung derjenigen des Di- α -naphtyldiamidooiazthiols entspricht, wird wie jenes bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf β -Naphtylthioharnstoff erhalten. Die letztere Verbindung wurde aus β -Naphtylaminchlorhydrat und Rhodanammionium dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 186°. Cosiner¹⁾, der denselben Thioharnstoff dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt 180° an. Seine Verbindung ist vielleicht nicht ganz rein gewesen.

Aus β -Naphtylthioharnstoff wird das Oiazthiolderivat leicht dargestellt durch Behandlung des Thioharnstoffs in alkoholischer und mit ein wenig Salzsäure versetzter Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das chlorwasserstoffsäure Salz der β -Naphtylbase ist nämlich in Alkohol leichter löslich als dasjenige der α -Naphtylbase. Die alkoholische Lösung wird nach dem Kochen und Erkalten filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wobei das β -Oiazthiolderivat als eine dicke, weisse Masse ausfällt. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln hat es nicht krystallisirt erhalten werden können. Bei freiwilligem Verdunsten der Aceton- oder Benzollösung bleibt es als ein Oel zurück, bei demjenigen der alkoholischen Lösung als ein graues Pulver. Das chlorwasserstoffsäure und schwefelsäure Salz der β -Base ist in Wasser höchst schwerlöslich und zwar im höheren Grade als dasjenige der α -Base, in Alkohol aber leichter löslich. Wie die Phenyl- und α -Naphtylbase giebt die β -Naphtylbase Verbindungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Silhernitrat und Pikrinsäure. Das Quecksilberdoppelsalz ist im Gegensatz zu den anderen Doppelverbindungen in Alkohol leicht löslich, bleibt aber nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung als ein Oel zurück. Die β -Naphtylbase fängt bei etwas über 100° zu schmelzen an, bei 110—117° schmilzt sie zu einer zähflüssigen Masse. Bei den Analysen wurde erhalten:

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	71.74	71.76	—	—	—	pCt.
H	4.35	4.98	—	—	—	»
N	15.22	—	15.22	—	—	»
S	8.69	—	—	8.48	8.85	»

Das Platinchloriddoppelsalz der β -Naphtylbase, $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist braungelb und beginnt sich bei

¹⁾ Diese Berichte XIV, 58.

236—240° unter Gasentwicklung zu zersetzen. Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.06	16.97 pCt.

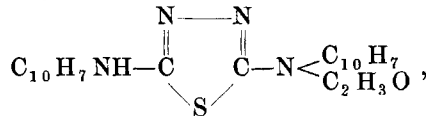
Die Silbernitratverbindung, $C_{22}H_{16}N_4S \cdot AgNO_3$, ist weiss, in Alkohol nahezu unlöslich und wird vom Sonnenlicht geschwärzt. Eine Silberbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	20.07	20.23 pCt.

Das Pikrat, $C_{22}H_{16}N_4S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein gelbes, in Alkohol schwer lösliches Pulver, das bei 178° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
N	16.41	16.59 pCt.

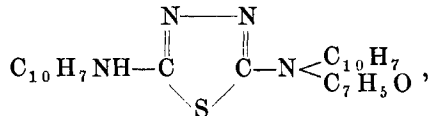
Acetyldi- β -naphtyldiamidooiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 203° schmelzen. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.24	69.85 pCt.
H	4.39	4.79 »
N	13.66	13.57 »

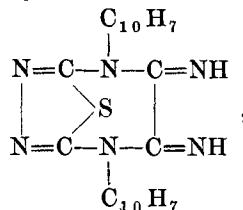
Benzoyldi- β -naphtyldiamidooiazthiol,



ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird beim Erhitzen bei 242° zähflüssig; es schmilzt unter Zersetzung bei 247°.

	Berechnet	Gefunden
N	11.87	11.69 pCt.

Di- β -naphtyldiamidooiazthiolcyanid,

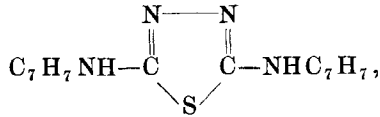


wird auf dieselbe Weise wie das α -Naphtylderivat erhalten. Es kry-

stallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten Krystallen, die bei 200° schmelzen:

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	20.07 pCt.

Diparatolyldiamidooiazthiol,



wird aus Paratolythioharnstoff und Wasserstoffsperoxyd erhalten. Durch Zusatz von Ammoniak zu der oxydirten Lösung fällt die Base als eine weisse Masse aus, die eine zähe halbflüssige Consistenz annimmt, wenn die Lösung warm ist. Die Paratolylbase ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelblichen, dicken Prismen. Es ist nicht gelungen die Krystalle farblos zu erhalten. Bei schnellem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet die Base sich als ein gelbes Oel aus. Die Paratolylbase verhält sich zu Reaktionsmitteln wie die schon beschriebenen Basen. Sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure ein krystallisirendes Salz, auch mit Salpetersäure; das schwefelsaure Salz habe ich seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht zum Krystallisiren bringen können. Die Paratolylbase schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 127°. Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64.87	64.80	—	— pCt.
H	5.41	5.59	—	— »
N	18.92	—	19.11	— »
S	10.81	—	—	10.33 »

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}, \text{HCl}$, krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die an der Luft röthlich gefärbt werden. Sie schmelzen unter Zersetzen bei 233°. Sie enthielten kein Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.79	11.16 pCt.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallinisch und braungelb gefärbt. Es schmilzt bei 109°

	Berechnet	Gefunden
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.62	2.72 pCt.
Pt	19.46	19.13 »

Die Silbernitratverbindung, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ist in Alkohol schwer löslich. Die Krystalle werden vom Sonnenlicht geschwärzt. Beim Erhitzen zersetzen sie sich und schmelzen unter Gasentwicklung bei 177°. Bei schnellem Erhitzen verpuffen sie:

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2.40	2.29 pCt.
Ag	23.18	23.54 »

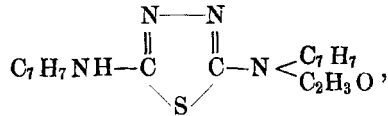
Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}, \text{HCl})_2 \text{HgCl}_2$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen verfilzten Nadeln, die bei $114-119^\circ$ schmelzen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	11.96	11.57	— pCt.
Cl	15.14	—	15.06 »

Das Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, krystallisirt in gelben Körnern, die bei 238° unter Zersetzen schmelzen. Es ist in Alkohol schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.76 pCt.

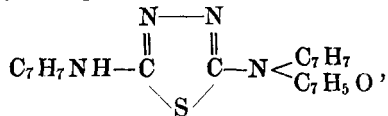
Acetyl-di-paratolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.57	16.69 pCt.

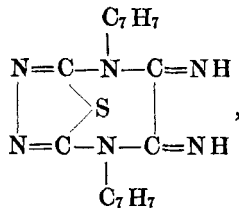
Benzoyl-di-paratolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in feinen, asbestähnlichen, verfilzten Nadeln, die bei 186° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	14.00	14.35 pCt.

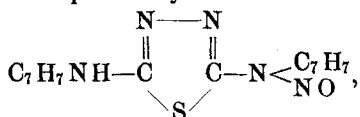
Di-paratolyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättern, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt zu sein scheinen. Die Krystalle schmelzen bei 190° .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	62.07	61.96	—	pCt.
H	4.60	4.75	—	»
N	24.14	—	24.31	»

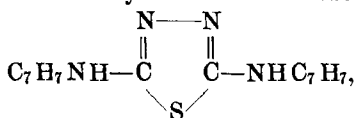
Nitroso-diparatolyl-diamido-oiazthiol,



wird erhalten, wenn die Paratolylbase in salzsaurem Wasser gelöst und mit einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt wird. Die Nitrosoverbindung fällt dann als gelbe Fällung mit einem Stich ins Grüne aus. Sie ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisiert in gelben Körnern, die unter Zersetzen bei 247° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.69 pCt.

Di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



wird erhalten, wenn Orthotolylthioharnstoff, in einer Mischung von Wasser und Alkohol gelöst, mit etwas Salzsäure und der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd versetzt und die Flüssigkeit einige Minuten gekocht wird. Die Lösung wird durch Filtrieren von ausgeschiedenem Schwefel befreit und nach dem Erkalten mit Ammoniak gefällt, wobei sich die Orthotolylbase als eine weisse Fällung ausscheidet, die sich zu einem Klumpen zusammenballt, wenn die Lösung warm ist. Die Base ist in Alkohol, Benzol und Aceton sehr leicht löslich und dadurch nur schwer krystallisiert zu erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt sie als ein gelbes erstarrtes Oel zurück. Die Analyse wurde mit mehrmals in Salzsäure gelöster und mit Ammoniak gefällter Substanz ausgeführt. Die gefällte Base schmilzt bei 135°.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	64.87	64.35	—	—	pCt.
H	5.41	5.64	—	—	»
N	18.92	—	18.48	—	»
S	10.81	—	—	10.86	»

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_4S, HCl + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in dunkel gefärbten Krystalldrusen, die bei längerem Erhitzen auf 110° 1 Molekül Krystallwasser verlieren. Das Salz schmilzt bei 219° .

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.14	5.11 pCt.
Cl	10.03	10.13 »

Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{16}N_4S, HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist krystallinisch und braungelb gefärbt. Es schmilzt bei 192° .

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.46	19.65 pCt.

Die Silbernitratverbindung, $C_{16}H_{16}N_4S, AgNO_3$, ist weiss, in kochendem Alkohol schwer löslich. Sie wird vom Sonnenlicht geschwärzt und verpufft beim Erhitzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	23.18	23.30 pCt.

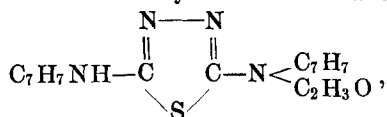
Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{16}N_4S, HCl)_2 \cdot HgCl_2$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 232° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.14	15.08 pCt.

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_4S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Krystallen, die in Alkohol löslich sind und bei 201° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.62 pCt.

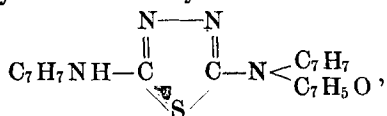
Acetyl-di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, die bei 221° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.57	16.88 pCt.

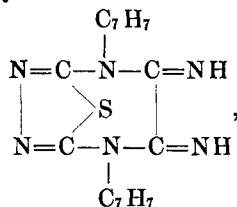
Benzoyl-di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 214° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	14.00	13.93 pCt.

Di-orthotolyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



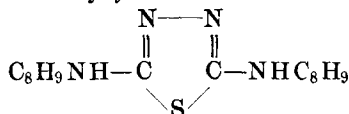
durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung der Orthotolylbase erhalten, krystallisiert schwer wegen seiner grossen Löslichkeit in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln. Aus einer Mischung von Alkohol und Wasser wurden undeutliche Krystalle erhalten, die bei 89° zu schmelzen beginnen.

	Berechnet	Gefunden
N	24.14	23.90 pCt.

Nitroso-diorthotolyl-diamido-oiazthiol wird erhalten, wenn die Orthotolylbase in mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge von Kaliumnitritlösung zugesetzt wird. Die Nitrosoverbindung fällt dann als eine gelbe Fällung aus, die in Alkohol leicht löslich ist, aus welchem sie in braunen Krystallen, die bei Reibung gelb werden, krystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 135°.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.47 pCt.

Di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



wird aus asymmetrischem Metaxylylthioharnstoff und Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten.

Der Metaxylylthioharnstoff, der bisher nicht dargestellt zu sein scheint, wird aus Rhodanammonium und Metaxylylidinchlorhydrat nach Clermont's Methode ¹⁾ erhalten. Er ist in kochendem Wasser löslich, in Alkohol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt er bei 176°.

	Berechnet	Gefunden
N	15.56	15.77 pCt.

Die aus dem Metaxylylthioharnstoffe dargestellte Metaxylylbase ist in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser, sehr leicht löslich und dadurch schwer krystallisiert zu erhalten. Beim

¹⁾ Bull. soc. chim. XXV, 242.

Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die Base als ein Oel, das nach dem Erstarren bei 79° schmilzt, zurück.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	66.67	66.20	—	pCt.
H	6.17	6.49	—	»
N	17.28	—	17.06	»
S	9.88	—	—	»

Das Chlorohydrat der Base ist in Wasser äusserst leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunsten als ein Oel zurück. Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Das Chloroplatinat, $(C_{18}H_{20}N_4S, HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist krystallinisch und braungelb. Es fängt bei 214—217° an sich zu zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.43	18.66 pCt.

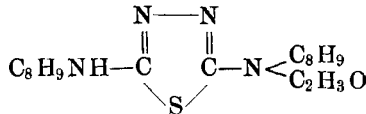
Die Silbernitratverbindung, $C_{18}H_{20}N_4S \cdot AgNO_3$, ist auch in kochendem Alkohol schwer löslich. Die Verbindung wird vom Sonnenlichte geschwärzt und verpufft beim Erhitzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	21.86	21.66 pCt.

Das Pikrat, $C_{18}H_{20}N_4S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelben, schönen Krystallen, die bei 218° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.93 pCt.

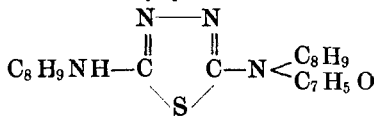
Acetyl-di-metaxylyl-diamido-oiiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	15.30	15.28 pCt.

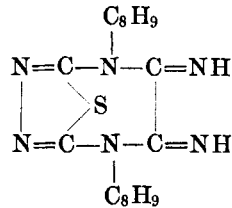
Benzoyl-di-metaxylyl-diamido-oiiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 211—212° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.68 pCt.

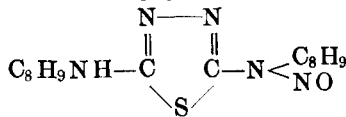
Di-metaxylyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



ist in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und dadurch schwer krystallisirt zu erhalten. Es wird in undeutlichen Krystallen aus einer Mischung von Benzol und Ligroin erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 103°.

	Berechnet	Gefunden
N	22.34	22.21 pCt.

Nitroso-di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in braunen Krystallen, die beim Reiben gelb werden und bei 146° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	19.83	19.79 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium.

55. **Emil Fischer: Synthese der Mannose und Lävulose** ¹⁾.
 [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
 (Eingegangen am 8. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Das vor Kurzem beschriebene Mannonsäurelacton ²⁾ ist dem von Kiliani entdeckten Lacton der Arabinosecarbonsäure ³⁾ so ähnlich, dass man beide Verbindungen für identisch halten müsste, wenn sie

¹⁾ Die Resultate dieser Arbeit habe ich z. Th. bereits am 21. Sept. 1889 auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg vorgetragen. Vergl. das Tageblatt.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3222.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3034.