

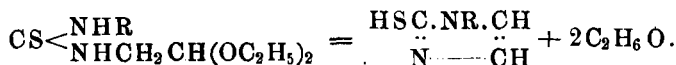
dünnter Sodalösung isolirt und durch seine Eigenschaften, sowie durch den Schmelzpunkt identificirt werden.

Aus dem über 250<sup>o</sup> übergegangenen Antheil wurden in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien unlösliche Körper in geringer Menge isolirt, welche aber nicht weiter aufgearbeitet wurden. Ausserdem wurden auch beträchtliche Mengen der unveränderten Säure wiedergewonnen, welche somit bei der Destillation sich nicht zersetzt hatte. Aus letzterem Grunde mussten wir darauf verzichten, die Destillationsproducte näher zu studiren.

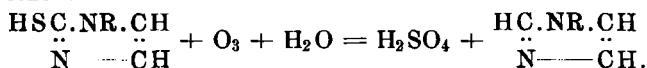
### 337. W. Marckwald: Ein Beitrag zur Kenntniss der Imidazole und der Constitution des Glyoxalins.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> haben A. Wohl und W. Marckwald die Einwirkung von Säuren auf den Phenyl- und Methylacetylthioharnstoff untersucht. Es wurde damals gezeigt, dass diese Harnstoffe durch geeignete Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zu Mercaptanen der Imidazolreihe nach dem folgenden Schema condensirt werden:



In diesen Verbindungen liessen sich durch Oxydation die Hydro-sulfürgruppen unter Bildung von Schwefelsäure gegen Wasserstoff austauschen:



So gelangte man zum *ν*-Phenyl- bzw. *ν*-Methylimidazol, welches letzteres sich mit dem Methylglyoxalin identisch erwies. Aus diesen Reactionen ergab sich nicht nur eine neue, völlig glatte Bildungsweise dieser Körperklasse, sondern es fand dadurch auch die Japp'sche Glyoxalinformel die experimentelle Bestätigung<sup>2)</sup>, deren sie bis dahin entbehrte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 568 und 1353.

<sup>2)</sup> Vor Kurzem haben Eug. Bamberger und B. Berlé über eine neue Synthese des Glyoxalins berichtet, durch welche der Nachweis für diese Formel auf einem gänzlich anderen Wege erbracht worden ist. Diese Autoren haben dabei die oben citirten Abhandlungen völlig übersehen und daher irrthümlich die Radzizewski'sche Formel für bis dahin unwiderlegt gehalten, was hiermit richtig gestellt sein möge.

Es schien nun von Interesse, diese Methode einerseits zur Synthese des Glyoxalins selbst zu benutzen, andererseits zur Gewinnung einer grösseren Zahl von dem  $\nu$ -Phenylimidazol analog zusammengesetzten aromatischen Substitutionsproducten des Imidazols, welche nach den bisher bekannten Verfahren nicht dargestellt werden konnten. Ueber die bisherigen Resultate dieser Untersuchungen soll im Nachfolgenden berichtet werden.

I. Ueber die Synthese des Glyoxalins;  
in Gemeinschaft mit Al. Ellinger.

Bevor wir über die vom Amidoacetal ausgehenden Versuche berichten, möge die von uns wesentlich verbesserte Darstellungsmethode dieses Ausgangsmaterials beschrieben werden. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetal bilden sich neben dem Amidoacetal in grosser Menge die entsprechende secundäre und tertiäre Base. Nun hat Kraut <sup>1)</sup> gezeigt, dass man bei der Darstellung des Aethylen-diamins und des Glycocolls aus Aethylenchlorid bezw. Chloressigsäure und Ammoniak die Ausbeute an primärer Base sehr bedeutend steigern kann, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak anwendet. Man liess daher auch auf das Chloracetal eine verhältnissmässig grosse Menge Ammoniak einwirken und fand es am geeignetsten auf ein Theil des Acetals zwanzig Theile gesättigten alkoholischen Ammoniaks anzuwenden und 10 Stunden auf 125—130° zu erhitzen. Das Reactionsproduct wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und aus dem Filtrat das überschüssige alkoholische Ammoniak abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und schüttelt zur Entfernung der höheren Basen mit Aether mehrmals aus. Darauf wird durch Pottasche das Amidoacetal aus der wässrigen Lösung abgeschieden und nach dem Trocknen fractionirt. Man erhält so bis zu 50 pCt. der Theorie an reiner primärer Base, eine Ausbeute, die sich durch Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses an alkoholischem Ammoniak nicht mehr verbessern lässt, während man umgekehrt bei Anwendung eines Viertels der angegebenen Ammoniakmenge höchstens ein Drittel dieser Ausbeute erzielt.

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung war die Darstellung des Acetalylthioharnstoffes,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , von Interesse. Man konnte erwarten, zu diesem Körper vom Acetalylsenföhl durch Einwirkung von Ammoniak zu gelangen, und wurde daher zuerst die Darstellung dieses Senföles nach der bekannten Methode A. W. von Hofmann's <sup>2)</sup> versucht. Berechnete Mengen der Base und Schwefelkohlenstoff wurden in alkoholischer Lösung unter

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 251; diese Berichte XXIII, 2577.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 811.

Kühlung zusammengebracht und einige Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde die nöthige Menge Quecksilberchlorid in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt, welche einen weissen flockigen Niederschlag des Quecksilbersalzes der Thiocarbaminsäure erzeugte. Beim Erwärmen trat alsbald Schwarzfärbung dieses Niederschlages ein, wobei ein intensiver Senfölgeruch auftrat. Aber bei einem Versuche, das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen abzudestilliren, gingen nur Spuren desselben über, so dass auf die Reindarstellung verzichtet werden musste. Die Hofmann'sche Reaction giebt also auch in diesem Falle, wie bei so vielen complicirter zusammengesetzten Basen, ein ungenügendes Resultat.

Dass sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoacetal die zu erwartende Bildung des thiocarbaminsauren Salzes vollzogen hatte, wurde durch die Ueberführung desselben in den

Diacetylthioharnstoff,  $\text{CS} : [\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ , bewiesen. Es genügt, zu dem Zwecke die Base mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zu vermischen und einige Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Es entweicht Schwefelwasserstoff, während ein Oel hinterbleibt, das sehr langsam erstarrt. Die Krystalle wurden auf Thon gestrichen, um das anhaftende Oel zu entfernen, und dann in Ligroin gelöst. Beim Verdunsten der grösseren Menge des Lösungsmittels hinterbleiben durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle, die bei  $54^\circ$  schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln äusserst löslich sind.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SO}_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	50.65	50.33	—	—	pCt.
H	9.09	9.04	—	—	»
S	10.39	—	10.62	—	»
N	9.09	—	—	9.32	»
O	20.78	—	—	—	»

Da es nach dem Resultat der beschriebenen Versuche nicht möglich war, auf dem betretenen Wege den Acetylthioharnstoff darzustellen, so wurde zunächst versucht, vom entsprechenden Sauerstoffharnstoff aus zum Glyoxalin zu gelangen. Es stand zu erwarten, dass der Harnstoff  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  durch Säuren analog den Thioharnstoffen unter Abspaltung von Alkohol in die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \quad \quad \quad \text{CH} \end{array}$$

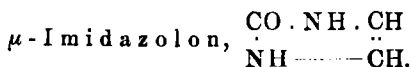
übergeführt werden könnte, welche man durch Reduction ins Glyoxalin zu verwandeln hoffen durfte.

Acetylthioharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

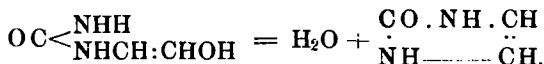
Wird salzsaures Amidoacetal in concentrirter wässriger Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumcyanat zusammengebracht

und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich sehr bald der Acetalylharnstoff als auf der Oberfläche schwimmendes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schmilzt der Körper bei 105°. Er ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Chloroform mässig, in Aether und Ligroin wenig löslich.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I.	II.	
C	47.73	47.86	—	»
H	9.09	9.38	—	»
N	15.91	—	15.87	»
O	27.27	—	—	»



Erwärmt man den vorbeschriebenen Harnstoff in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird alsbald Alkohol abgespalten. Aber hierbei wird, wie es zu erwarten stand, nicht der dem Acetal entsprechende Aldehyd der Hydantoinsäure NH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CHO gebildet, sondern derselbe erleidet im Entstehungszustand unter Austritt eines Moleküles Wasser eine Condensation, die nach Analogie mit den geschweiften Harnstoffen des Amidoacetals einerseits, und der Hydantoinbildung aus der Hydantoinsäure andererseits nicht wohl anders verlaufen kann, als im Sinne des folgenden Schemas:



Man isolirt dieses Reactionsproduct, indem man durch Zusatz von Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt, vom Barytsalz abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade einengt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Condensationsproduct in undeutlich ausgebildeten Kryställchen ab, die in heissem Wasser leicht, in den meisten andern Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Verbindung schmilzt nicht unzersetzt und die Zersetzung tritt erst über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure ein.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	I.	II.	
C	42.86	43.08	—	»
H	4.76	5.15	—	»
N	33.33	—	33.40 <sup>1)</sup>	»
O	19.05	—	—	»

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung musste nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt werden, da bei den Bestimmungen nach Dumas stets zu wenig Stickstoff gefunden wurde, indem sich offenbar eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle bildete.

Wir haben die Verbindung als  $\mu$ -Imidazolon angesprochen, eine Bezeichnung, die der Formel  $\begin{array}{c} \text{OC.NH.CH} \\ \text{NH} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$  entspricht. Es ist hier-

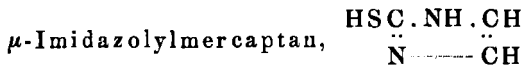
bei zu berücksichtigen, dass auch die tautomere Formel  $\begin{array}{c} \text{HOC.NH.CH} \\ \ddot{\text{N}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$

in Frage kommt, wonach der Körper das  $\mu$ -Oximidazol darstellen würde. Die Eigenschaften der Verbindung, soweit wir sie studirt haben, stehen mit beiden Formeln in Einklang. Sie besitzt sowohl schwach basischen, wie schwach sauren Charakter, denn sie löst sich in Säuren und Alkalien leicht auf. Aber es liess sich kein Salz in einer zur Analyse geeigneten Form fassen. Aus der Lösung des Körpers in Salzsäure fällt nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure Alkohol ein festes Salz, das indessen so leicht zerfliesslich ist, das auf die Analyse desselben verzichtet werden musste. Das Platindoppelsalz verhält sich ähnlich und ein Golddoppelsalz liess sich überhaupt nicht erhalten, da sich aus der mit Goldchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes sehr bald metallisches Gold niederschlägt. Ein gleiches Reductionsvermögen zeigt das Imidazolon auch gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, aus der es in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort Silber abscheidet. Schliesslich sei darauf hingewiesen, was sich bereits aus der Darstellungsmethode unserer Verbindung ergibt, dass der schwefelsauren Lösung derselben schon durch Baryumcarbonat die gesammte Schwefelsäure entzogen wird, ein Beweis für den geringen basischen Charakter des Imidazolons.

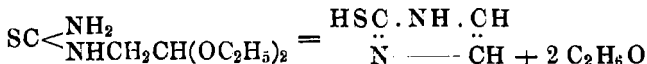
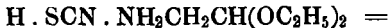
Die Darstellung dieses Körpers hatten wir nach unserer obigen Auseinandersetzung besonders deshalb angestrebt, um zu versuchen, ihn durch Reduction ins Glyoxalin zu verwandeln. Indessen ist uns dies nicht gelungen. Weder Destillation über Zinkstaub, noch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure lieferten die gesuchte Base. Endlich wurde der Versuch gemacht, das Imidazolon durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das  $\mu$ -Chlorimidazol zu verwandeln, um dies zu reduciren. Aber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf den Körper führte zur völligen Verkohlung desselben.

Da also die Gewinnung des Glyoxalins aus dem Imidazolon nicht gelang, sollte auf den oben besprochenen Weg, der vom Acetylthioharnstoff ausgeht, zurückgekommen werden, und zwar wurde versucht, diesen Thioharnstoff durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsäuren Amidoacetals zu erhalten. Zur Darstellung dieses Salzes wurden äquimoleculare Mengen von Amidoacetal und Rhodankalium in wässriger Lösung zusammen eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Chlorkalium blieb ungelöst, während die alkoholische Lösung beim Eindampfen einen syrupösen Rückstand hinterliess, der nicht krystallisirte und nach seiner Bildungsweise und

seinen Reactionen das rhodanwasserstoffsäure Amidoacetal darstellte. Wird dieser Syrup in einem Kölbchen im Paraffinbade erhitzt, so macht sich bei ca. 140° eine Reaction bemerkbar. Es tritt schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und durch ein auf das Kölbchen aufgesetztes, abwärts geneigtes Kühlrohr destillirt Alkohol ab, während zugleich die ganze Masse im Kölbchen krystallinisch erstarrt. Ein quantitativer Versuch zeigte, dass die abgespaltene Menge Alkohol fast genau die berechnete war, wenn man annahm, dass aus einem Molekül Rhodansalz zwei Moleküle Alkohol abgespalten wurden. Der Verlauf dieser Reaction zeigte, dass nicht einfach eine Umlagerung des Salzes zum Thioharnstoff beim Erhitzen stattfindet. Vielmehr lehrte der erwähnte quantitative Versuch, dass höchst wahrscheinlich der Thioharnstoff im Entstehungszustand unter Abspaltung von Alkohol in das Imidazolderivat übergang, in welches ihn erst durch Einwirkung von Säuren überzuführen, beabsichtigt war. Die nähere Untersuchung des krystallinischen Rückstandes bewies in der That, dass derselbe das



darstellte, welches sich nach der Gleichung:



gebildet hatte. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 222°, nachdem sich bereits bei circa 210° durch Bräunung beginnende Zersetzung kundgegeben hat.

	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	36.00	36.25	—	—	
H	4.00	4.14	—	—	›
S	32.00	—	32.11	—	›
N	28.00	—	—	27.73	›

In seinen Reactionen zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem von Wohl und Marckwald a. a. O. beschriebenen Methylimidazolylmercaptan. Wie dieses bildet die neue Verbindung mit Säuren und mit Basen Salze. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdampfen der Lösung des Mercaptans in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt zurück und ist in Alkohol mässig löslich, das Sulfat wird aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. Mit Platinchlorid giebt die Lösung der Verbindung einen ähnlichen charakteristischen Niederschlag wie die früher beschriebenen substituirten Imidazolyl-

mercaptane. Derselbe ist ebenfalls intensiv ziegelroth gefärbt und besitzt, wie zu erwarten stand, nicht die Zusammensetzung  $(C_3H_4SN_2)_2H_2PtCl_6$  sondern  $(C_3H_4SN_2)_2PtCl_4$ .

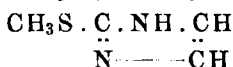
Ber. für $(C_3H_4SN_2)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 36.26	36.35 pCt.

In Alkalien ist das Imidazolylmercaptan leicht löslich. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt die Lösung des Mercaptans vielfach Niederschläge, so mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen, mit Kupfersulfat einen graublauen, mit Bleiessig einen gelben, mit Silbernitrat einen gelatinösen, gelben. Letzterer wurde analysirt und ergab:

Ber. für $C_3H_3SN_2Ag$	Gefunden
Ag 52.12	51.48 pCt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyl- und Methylimidazolylmercaptan waren früher die jodwasserstoffsauren Salze von Basen erhalten worden, die sich als die diesen Mercaptanen entsprechenden Methylsulfide erwiesen hatten. In analoger Weise wirkt Methyljodid auch auf Imidazolylmercaptan leicht ein, indem sich das Jodhydrat des

Imidazolyl- $\mu$ -methylsulfid,



bildet. Lässt man das Mercaptan mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in alkoholischer Lösung einen Tag lang stehen, so wird aus der Lösung durch Aether oder Chloroform das Jodmethylat als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus dem Salz lässt sich durch Alkali die Base nicht abscheiden, da dieselbe in Folge der sauren Natur der Imidogruppe in Alkalien löslich ist. Dagegen fällt Pottasche dieselbe aus der Lösung des Salzes in Form weisser Kryställchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei  $139^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung siedet fast unzersetzt bei  $251\text{--}252^{\circ}$ , doch tritt beim Sieden der Geruch nach Methylmercaptan auf, was bestätigt, dass die Methylgruppe mit dem Schwefel verbunden ist. Die Base ist in Wasser, auch in der Kälte, ziemlich leicht löslich und löst sich auch in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht auf. Mit den Mineralsäuren bildet sie zum Theil gut krystallisirende Salze.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_8SN_2$	I.	II. pCt.
C	42.11	42.19	—
H	5.26	5.01	—
N	24.56	—	24.86
S	28.07	—	—

Das Platinsalz der Base ist schwer löslich und stellt orangegelbe Kryställchen dar, die gegen 187° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(C_4H_5SN_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 30.54	30.75 pCt.

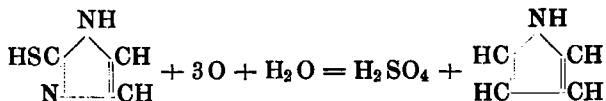
Das Pikrat der Base wurde durch Vermischen heisser wässriger Lösung der Base und Pikrinsäure gewonnen. Es fällt sofort in schönen gelben Nadelchen aus, die bei 186° ziemlich unscharf schmelzen.

Ber. für $C_4H_5SN_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 20.41	20.71 pCt.

Wie das Imidazolymethylsulfid gegen Alkali saure Eigenschaften zeigt, so ist auch, ähnlich wie beim Glyoxalin, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Silber ersetzbar. Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit Silbernitrat, so fällt ein undeutlich krystallinisches Silbersalz aus. Da dasselbe aber von der gleichzeitig in Freiheit gesetzten Salpetersäure zum Theil in Lösung gehalten wird, so fügt man, um das Salz quantitativ abzuscheiden, zweckmässig die zur Bindung der freien Säure erforderliche Menge Alkali hinzu. Das Silbersalz ist, wie zahlreiche Analysen zeigten, annähernd nach der Formel  $C_4H_5SN_2Ag$  zusammengesetzt. Aber es wurden niemals scharf auf diese Formel stimmende Zahlen erhalten. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz explosionsartig.

#### Synthese des Glyoxalins.

Das Ziel unserer Untersuchung war die Synthese des Glyoxalins aus dem Imidazolylmercaptan. Dieselbe vollzieht sich unter der Einwirkung verdünnter Salpetersäure ebenso leicht und glatt, wie die früher beschriebenen  $\mu$ -Mercaptane der substituirten Imidazole die entsprechenden Basen geliefert hatten. 6 g Imidazolylmercaptan wurden mit 160 ccm 10 procent. Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit begann eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe, so dass der Kolben kurze Zeit in kaltes Wasser getaucht werden musste, um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen. Nach dem Erlahmen der Gasentwicklung wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt und die Lösung dann eingedampft. Es hinterblieben gelbe hygroskopische Nadeln des salpetersauren Imidazols, zwischen denen noch freie Schwefelsäure und wohl auch schwefelsaures Imidazol eingebettet sass. Die Reaction war also, wie es erwartet war, nach der Gleichung:



verlaufen.



Aus dem Salze lässt sich die Base nicht, wie das bei den  $\nu$ -substituirten Imidazolen der Fall war, durch Alkali abscheiden, da auch das Imidazol, ebenso wie das oben beschriebene  $\mu$ -Methylsulfid, sich mit Alkali zu einer salzähnlichen Verbindung vereinigt, eine Eigenschaft, die bisher beim Glyoxalin nicht beobachtet war. Gleichwohl ist das Imidazol, wie im folgenden gezeigt werden soll, mit dem Glyoxalin identisch. Man kann die Base aus dem Salz mit Pottasche oder mit Baryt abscheiden, am vollständigsten aber gewinnt man sie, indem man Silbernitrat und die zur Bindung der Säure nöthige Menge Alkali zufügt, in Form ihres Silbersalzes. Das Silbersalz lässt sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen und man erhält so die wässrige Lösung der Base, die beim Eindampfen als Syrup zurückbleibt.

Destillirt man diesen Syrup, so steigt das Thermometer sehr schnell auf  $257^{\circ}$  und es geht dann eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei  $88^{\circ}$ . Wyss<sup>1)</sup> hat den Schmelzpunkt des Glyoxalins zu  $88-90^{\circ}$ , den Siedepunkt zu  $255^{\circ}$  angegeben. Die Identität beider Körper ist hiermit erwiesen.

	Ber. für $C_3H_4N_2$	Gefunden
C	52.94	52.96 pCt.
H	5.88	5.85 »
N	41.18	— »

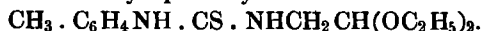
Es erübrigt noch anzuführen, dass auch durch die Eigenschaften der Salze und andere Reactionen die völlige Identität des Imidazols und Glyoxalins bestätigt wurde. Endlich wurde das bisher noch nicht beschriebene Goldchloriddoppelsalz dargestellt und analysirt. Dasselbe stellt in Wasser und Alkohol schwer lösliche, gelbe, verfilzte Nadeln dar, die sich bei  $230^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $(C_3H_4N_2) \cdot HAuCl_4$	Gefunden
Au	48.24	48.38 pCt.

## II. Ueber einige Derivate des Acetalyl-*p*-Tolylythioharnstoffs; in Gemeinschaft mit B. Gesell.

Amidoacetal und *p*-Tolylysenföhl vereinigen sich leicht zum

Acetalyl-*p*-Tolylythioharnstoff.



Derselbe bildet ein sehr schwer erstarrendes Oel. Die Krystalle, die sich nach längerem Stehen bilden, schmelzen nach sorgfältigem Abpressen bei  $54-56^{\circ}$ , lassen sich aber nicht umkrystallisiren, da sie aus allen organischen Lösungsmitteln, in denen sie durchweg sehr leicht löslich sind, wieder als Oel herauskommen und erst lang-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1365.

sam erstarren. Daher wurde auch der Schwefelgehalt etwas zu hoch gefunden.

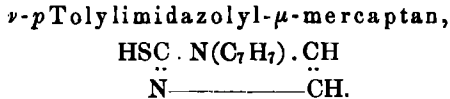
Die Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_{14}H_{22}N_2SO_2$	Gefunden
S 11.35	11.82 pCt.

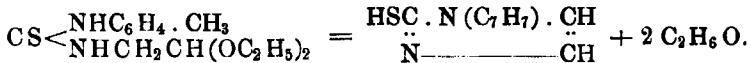
Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der aus aromatischen Senfölen mit Amidoacetal gebildeten Thiobarnstoffe, die gelegentlich bemerkt wurde und bisher ohne Analogie zu sein scheint, sei bei dieser Gelegenheit erwähnt. Diese Schwefelharnstoffe verbinden sich nämlich mit äquimolekularen Mengen Pikrinsäure zu losen, schön krystallisirenden und in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Verbindungen. Bringt man z. B. den oben beschriebenen Harnstoff mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammen, so fällt das Pikrat sofort in citronengelben verfilzten Kryställchen aus, die bei  $205^{\circ}$  schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{14}H_{22}N_2SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Ber. für $C_{20}H_{25}N_5SO_2$	Gefunden
N 13.69	13.82 pCt.

Eine analoge Verbindung wurde auch aus dem früher beschriebenen Acetylphenylthiobarnstoff erhalten.



Dieser Körper entsteht bei etwa einstündigem Kochen des Acetyl-*p*-Tolylthiobarnstoffes mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler nach der Gleichung:



Beim Erkalten scheiden sich schwach violett gefärbte Blättchen aus, die nach dem Abfiltriren zur Reinigung in verdünnter Alkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Man erhält so silberglänzende, weisse Blättchen, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem leichter lösen und auch in den meisten übrigen Lösungsmitteln nur in der Siedehitze einigermaassen löslich sind. Die Verbindung schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisiren bei  $205^{\circ}$  unter beginnender Zersetzung.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$	Gefunden		
	I.	II.	
C 63.16	63.21	—	pCt.
H 5.26	4.89	—	»
S 16.84	—	16.57	»
N 14.74	—	—	»

Das Mercaptan giebt wie die früher beschriebenen Homologen mit den Salzen der Schwermetalle meist amorphe, theilweise gefärbte Niederschläge, von denen wiederum die Platinchloridverbindung, die aus der alkoholischen Lösung als orangefarbener krystallinischer Niederschlag fällt, am charakteristischsten ist. Die Platinbestimmung bewies, dass sie nach der Formel  $(C_{10}H_{10}N_2S)_2PtCl_4$  zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.14	26.96 pCt.

Wird das Mercaptan mit Alkohol übergossen und die äquimolekulare Menge Jodmethyl zugefügt, so geht es sofort in Lösung und nach eintägigem Stehen fällt Aether das Jodhydrat des *ν-p*-Tolylimidazolyl-

$\mu$ -methylsulfid,  $CH_3SC \cdot N(C_7H_7) \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$   
 $\overset{\cdot\cdot}{N} \text{---} \text{---} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{C}H$ , in weissen Nadelchen aus,

die nach dem Waschen mit Aether völlig rein sind, sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen und bei  $95^\circ$  schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2SJ$	Gefunden
J	38.25	37.94 pCt.

Aus dem Salz erhält man durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Alkali die Base, die sofort in weissen Nadeln ausfällt. Dieselben sind nach dem Waschen mit Wasser völlig rein, sind darin auch in der Hitze unlöslich, lösen sich aber in den meisten übrigen Lösungsmitteln äusserst leicht auf. Sie schmelzen bei  $90^\circ$  und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen in prachtvollen, fächerähnlichen Gebilden.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NSH$	Gefunden
N	13.72	13.82 pCt.

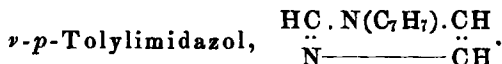
Die Base bildet mit den Mineralsäuren gut krystallisirende Salze, von denen das Nitrat, wie bei den homologen Verbindungen, schwer löslich ist. Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung als gelber, bei  $140^\circ$  schmelzender Niederschlag. Das Platindoppelsalz stellt einen orangegelben, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen, krystallinischen Niederschlag dar, der die Zusammensetzung  $(C_{11}H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6$  hat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.87	23.85 pCt.

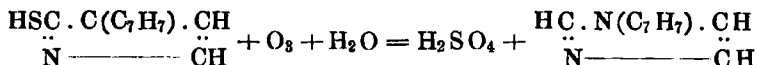
Auch dieses Sulfid vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer Sulfiniumbase. Lässt man die Lösung der Base in Chloroform mit der berechneten Menge Jodmethyl einen Tag lang stehen, so wird das Jodmethylat durch Aether in weissen Nadeln gefällt, die in Aether und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei  $162^\circ$  schmelzen. Alkali wirkt in der Kälte nicht

ein, während beim Kochen des Salzes mit conc. Kalilauge Mercaptangeruch auftritt. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot CH_3I$	Gefunden
I 36.71	36.66 pCt.



Wird das oben beschriebene *p*-Tolylimidazolylmercaptan, fein gepulvert, mit der sechzehnfachen Menge 10 procentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es nach einiger Zeit unter heftiger Reaction klar in Lösung. Man dampft nun zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure ein, wobei neben der gebildeten Schwefelsäure lange weisse Nadeln des salpetersauren  $\nu$ -*p*-Tolylimidazols hinterbleiben, das sich nach der Gleichung



gebildet hat. Zur Abscheidung der Base aus dem Salz wird die wässrige Lösung derselben mit Alkali versetzt. Es fällt ein gelblicher, flockiger Niederschlag, der mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde über Stangenkali getrocknet und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 285°, bei welcher Temperatur die Base völlig constant überging, um in der Vorlage zu schwach gelblichen Krystallen zu erstarren. Die Base ist in Wasser wenig, in den übrigen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich und besitzt einen intensiven Pilzgeruch.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gefunden
C 75.95	75.70 pCt.
H 6.33	6.69 „
N 17.72	— „

Mit den Mineralsäuren bildet die Base gut krystallisierende Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Das Pikrat fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen den Componenten in goldglänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und bei 179° schmelzen.

Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	
N 18.13	18.45 pCt.

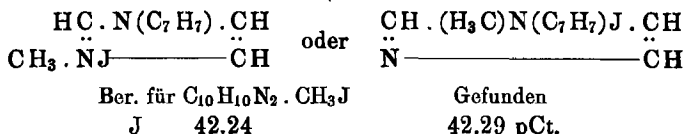
Das Platinsalz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$	
Pt 26.81	26.57 pCt.

Ebenso wie das *ν*-Phenylimidazol bildet auch das *p*-Tolylimidazol mit Silbernitrat ein Additionsproduct. Fügt man eine concentrirte Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung der Base und versetzt hierauf mit Wasser, so fällt ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, der die Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot AgNO_3$  besitzt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	22.22	22.24 pCt.

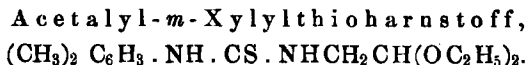
Endlich wurde aus dem *ν-p*-Tolylimidazol durch Einwirkung von Jodmethyl eine Ammoniumbase dargestellt, indem die Base in Chloroformlösung mit Jodmethyl einen Tag lang stehen gelassen wurde. Alsdann fällte Aether aus der Lösung feine weisse Nadeln, die nach dem Waschen mit Aether völlig rein waren. Sie sind ausser in Aether auch in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Die bei  $90^{\circ}$  schmelzende Verbindung zeigt sich gegen concentrirtes Alkali in der Kälte völlig beständig, zeigt also in so fern den Charakter der Salze von Ammoniumbasen, wenn sie auch ähnlich den Jodmethylaten anderer stickstoffhaltiger Ringsysteme von starkem Alkali in der Hitze leicht verändert wird. Für ihre Constitution können zwei Formeln in Betracht kommen:



### III. Ueber einige Derivate des Acetalyl-*m*-xylylthioharnstoffs;

in Gemeinschaft mit E. Komoll.

Das *as-m*-Xylylsenföhl ist von A. W. von Hofmann<sup>1)</sup> aus dem gewöhnlichen Xylidin auf dem bekannten, von ihm entdeckten Wege zuerst dargestellt worden. Da es von dem Entdecker nicht näher charakterisirt worden ist, so sei hier bemerkt, dass es bei  $253^{\circ}$  (uncorr.) unzersetzt siedet und bei  $14^{\circ}$  schmilzt. Mit Amidoacetal in äquimolecularen Mengen vermischt bildet es den



Derselbe bildet zunächst ein dickflüssiges Oel, welches erst in einigen Tagen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Krystalle sind in den meisten organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, in Wasser und Ligroin aber sehr wenig. Sie schmelzen nach scharfem Abpressen bei  $53^{\circ}$ .

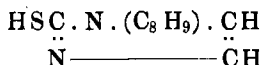
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1295.

Ber. für $C_{15}H_{24}N_2SO_2$	Gefunden
S 10.81	10.97 pCt.

Auch dieser Harnstoff bildet ein Pikrat, das sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Harnstoffes und der Pikrinsäure in citronengelben Nadeln ausscheidet. Dasselbe ist in Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol und Chloroform, sowie in Benzol leichter löslich und schmilzt bei 147—148°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 13.33	13.42 pCt.

*ν*-m-Xylylimidazolyl-*μ*-mercaptan,



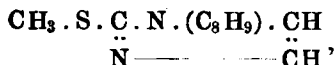
Dieser Körper wurde aus dem oben beschriebenen Harnstoff durch Einwirkung von Salzsäure erhalten und in der gleichen Weise rein dargestellt, wie es bei der Tolyilverbindung angegeben ist. Er krystallisiert aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol etwas leichter, in heissem Wasser und Alkohol, sowie in Chloroform und Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 192°.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2S$	Gefunden	
	I.	II.
C 64.70	64.85	— pCt.
H 5.88	6.21	— „
N 13.73	—	13.90 „
S 15.69	—	— „

Von den zahlreichen Niederschlägen, die aus dem Mercaptan mit den Salzen der Schwermetalle erhalten wurden, wurde wiederum nur die Platinchloridverbindung analysirt, die in scharlachrothen Kryställchen ausfällt, wenn man die alkoholische Lösung des Mercaptans mit Platinchloridlösung versetzt. Das Additionsproduct ist in Wasser und Aether fast gar nicht, in Alkohol leichter, in Chloroform leicht löslich und schmilzt oberhalb 250°.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2S \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.37	26.41 pCt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Mercaptan wurde völlig analog der entsprechenden Tolyilverbindung das jodwasserstoffsaurer Salz des

*ν*-m-Xylylimidazolyl-μ-methylsulfides,

erhalten. Das Salz schmilzt bei 165<sup>0</sup> und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln wenig löslich.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S . HJ	Gefunden
J 36.70	37.22 pCt.

Die Base selbst wird aus dem Jodhydrat durch Ammoniak ölförmig abgeschieden. Das mit Aether aufgenommene Oel erstarrte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht und liess sich auch nicht unzersetzt destilliren. Gleichwohl bewies eine Stickstoffbestimmung, dass die reine Base vorlag.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	Gefunden
N 12.84	12.54 pCt.

Die Salze der Base krystallisiren durchweg gut und zeichnet sich wie bei den Homologen das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit aus. Das Goldchloriddoppelsalz fällt in zeisiggelben Kryställchen aus, das Platinsalz erhält man beim Versetzen der heissen, wässrigen Lösung des Chlorids der Base mit Platinchlorid in goldgelben Krystallen, die in heissem Alkohol ziemlich löslich sind und bei 209<sup>0</sup> unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
Pt 23.24	23.03 pCt.

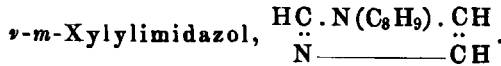
Das Pikrat der Base ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur in heissem Alkohol etwas leichter und in Chloroform sehr leicht. Es schmilzt bei 158—159<sup>0</sup>.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S . C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	Gefunden
N 15.66	15.80 pCt.

Zur Darstellung des Jodmethylats der Base wurde dieselbe mit einem Ueberschuss von Jodmethyl vermischt einen Tag lang stehen gelassen. Alsdann war die Lösung zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die sich in heissem Wasser leicht löste. Beim Erkalten schied sich das Jodid der Sulfiniumbase in weissen Krystallen aus, die sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, in Chloroform dagegen leicht lösen und bei 169—170<sup>0</sup> schmelzen.

Das Verhalten des Salzes gegen Alkali entspricht völlig demjenigen der Homologen. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S . CH <sub>3</sub> J	Gefunden
J 35.27	35.55 pCt.



Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Base aus dem oben beschriebenen Mercaptan mittelst Salpetersäure erfolgt in der mehrfach angegebenen Weise. Man erhält zunächst das Salz der Base, aus welchem diese durch Ammoniak zunächst ölförmig abgeschieden wird. Das Oel siedet bei 279° unzersetzt und geht farblos über, um nach einiger Zeit zu einer bei 32° schmelzenden Krystallmasse zu erstarren, die in Wasser wenig, in den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>		Gefunden	
		I	II
C	76.74	76.73	— pCt.
H	6.97	7.25	— „
N	16.28	—	16.33 „

Die Salze der Base sind meist leicht löslich. Aus der Lösung derselben fällt Goldchlorid ein zeisiggelbes, bei 164—165° schmelzendes Doppelsalz, Platinchlorid orangefarbene Kryställchen. Letzteres Salz erhält man beim Vermischen sehr verdünnter, heisser Lösungen der Componenten nach dem Erkalten in langen, feinen Nadeln, die in Wasser auch in der Hitze sehr wenig, in siedendem Alkohol leichter löslich sind und bei 208° zusammensintern, um einige Grade höher unter Zersetzung zu schmelzen.

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>		Gefunden
Pt	26.08	26.21 pCt.

Das Pikrat der Base krystallisirt in tiefgelben Nadeln, die bei 159° schmelzen und sich in den meisten Lösungsmitteln wenig und nur in Chloroform leichter lösen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für		Gefunden
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH		
N	17.45	17.30 pCt.

Mit den Salzen der Schwermetalle giebt das Xylylimidazol vielfach Niederschläge, so mit Quecksilberoxydnitrat lange, weisse, seidenartige Nadeln, mit Zinnchlorür und Bleieessig gleichfalls weisse Niederschläge. Das Additionsproduct mit Silbernitrat ist ölig und ebenso wie die übrigen angeführten Niederschläge in Alkohol löslich. In Kupfersulfatlösung löst die Base sich auf, indem die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung annimmt.

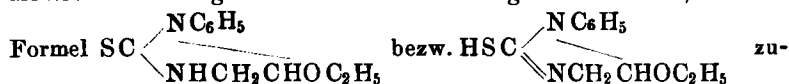
Durch Eintragen des Acetylphenylthioharnstoffs in concentrirte Schwefelsäure hatten A. Wohl und W. Marckwald<sup>1)</sup> einen Harnstoff

von der Form  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \text{CH}_2 \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  erhalten, welcher die inter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 578.



essante Eigenschaft zeigte, mit Säuren Salze zu bilden, denen nicht der Harnstoff selbst, sondern eine um die Atome eines Moleküls Wasser ärmere Verbindung als Base zu Grunde lag. Diese Base, der die



kam, liess sich indessen aus den Salzen nicht abscheiden, sondern ging dann wieder unter Wasseraufnahme in den Thioharnstoff über. Ein dieser Verbindung entsprechender Körper lässt sich auch aus dem Acetyl-*m*-Xylylthioharnstoff erhalten. Zu dem Zweck trägt man denselben in durch eine Kältemischung gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, welche man, nachdem eine klare Lösung entstanden ist, in Eiswasser giesst. Auf Zusatz von Ammoniak zur sauren Lösung fällt ein Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt. Die Substanz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird dann in weissen, bei 94—95° schmelzenden Stäbchen erhalten, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem, sowie in Aether und den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Analyse bewies, dass eine Verbindung von der Formel  $(CH_3)_2 C_6 H_3 NH . CS . NHCH_2 CH < \begin{matrix} OH \\ O C_2 H_5 \end{matrix}$  vorlag.

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2S_2O_2$	Gefunden	
		I	II
C	58.20	57.96	— pCt.
H	7.46	7.83	— »
N	10.44	—	10.50 »
S	11.94	—	— »
O	11.94	—	— »

Dieser Harnstoff löst sich, wie sich dies schon aus der Darstellungsweise ergibt, in Säuren auf. Die hierbei entstehenden Salze zeigen keine Neigung zu krystallisiren, indessen fällt aus den Lösungen Platinchlorid ein scharlachrothes, krystallinisches Doppelsalz und Pikrinsäure ein sehr schön krystallisirendes Pikrat. Letzteres erhält man beim Vermischen der verdünnten, heissen, alkoholischen Lösungen der Componenten nach dem Erkalten in goldgelben Nadeln von starkem Glanze. Es ist in Benzol ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht, in den übrigen Lösungsmitteln dagegen wenig löslich und schmilzt bei 143—144°. Eine Stickstoffbestimmung bewies, wie es erwartet wurde, dass das Pikrat sich nicht von dem Thioharnstoff, sondern von der Base  $SC . N(C_6 H_5) . CHO C_2 H_5$  bzw.  $HSC . N(C_6 H_5) CHOC_2 H_5$  ableitete.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{18}N_2SO . C_6H_5(NO_2)_3OH$	
N	14.61	14.82 pCt.

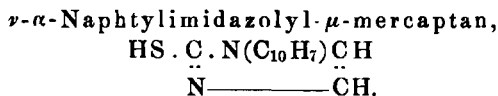
IV. Ueber einige Derivate des Acetyl- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoffs; in Gemeinschaft mit P. Sommerfeld.

Das  $\alpha$ -Naphthylsenföl ist bereits von Hall<sup>1)</sup> durch Destillation des Di- $\alpha$ -naphthylthioharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, aber nicht näher beschrieben worden. Man erhält es nach dem bekannten Hofmann'schen Verfahren, Erhitzen des Harnstoffs mit concentrirter Phosphorsäure, leicht und glatt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung des  $\alpha$ -Naphthylaminphosphats mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Senföl aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in langen, bei 58° schmelzenden Nadeln, die sich an der Luft allmählig röthlich färben. Durch Vermischen dieses Senföles mit Amidoacetal in alkoholischer Lösung erhält man den



derselbe scheidet sich aus der Lösung in feinen weissen Krystallen aus, die bei 112° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol, Ligroin und Eisessig, weniger in kaltem Alkohol lösen.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_2$	Gefunden
S 10.06	10.27 pCt.



Diese Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Salzsäure auf den vorstehend beschriebenen Harnstoff in der oben beschriebenen Weise. Der Körper stellt in Wasser und Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leichter lösliche, weisse Krystalle dar, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden		
		I	II	III
C 69.03		68.58	—	— pCt.
H 4.43		4.68	—	— „
N 12.39		—	12.71	— „
S 14.15		—	—	14.46 „

Von den Metallsalzen des Mercaptans wurde das Silbersalz, welches auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Mercaptans als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt, analysirt.

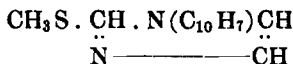
Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{SAg}$	Gefunden
Ag 32.34	32.12 pCt.

Das Platinchloridadditionsproduct wurde aus der Lösung des Mercaptans in Eisessig durch Platinchloridlösung tief orangeroth gefällt.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1858, 350.

Ber. für $(C_{13}H_{10}N_2S)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.49	24.61 pCt.

*ν*- $\alpha$ -Naphthylimidazolyl- $\mu$ -methylsulfid,



Das vorbeschriebene Mercaptan addirt leicht Jodmethyl unter Bildung des Jodhydrats der in der Ueberschrift genannten Base. Das Salz selbst wird zunächst als Syrup erhalten, der sehr langsam krystallinisch erstarrt und aus Lösungen immer wieder ölg herauskommt. Es ist in allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich, mit Wasser geht es beim Kochen in Lösung und beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle aus, die aber nicht unverändertes Salz, sondern die freie Base sind, so dass also das Salz durch Wasser zerlegt wird. Vollständig gewinnt man die Base durch Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung des Salzes. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei  $127^{\circ}$  und bildet mit den Mineralsäuren gut krystallisirende Salze, von denen sich wiederum das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit und sein Krystallisationsvermögen auszeichnet.

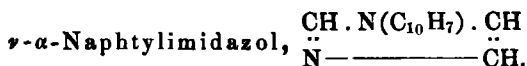
Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$	Gefunden		
	I	II	
C 70.00	70.21	—	pCt.
H 5.00	5.29	—	»
N 11.67	—	11.65	»
S 13.33	—	—	»

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsaurigen Lösung der Base in gelben, in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslichen Kryställchen nieder.

Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 21.91	21.77 pCt.

Das Goldchloriddoppelsalz fällt als rother, amorpher Niederschlag aus. Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in langen, gelben Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei  $162^{\circ}$  schmelzen.

Berechnet	Gefunden		
für $C_{14}H_{12}N_2S \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	I	II	
C 51.17	50.95	—	pCt.
H 3.20	3.47	—	»
N 14.93	—	14.87	»
S 6.82	—	—	»
O 23.88	—	—	»



Dieser Körper wird aus dem entsprechenden Mercaptan genau nach der für die Homologen gegebenen Vorschrift gewonnen. Das zuerst erhaltene Salz der Base wird durch Alkali zerlegt und das sich abscheidende braune Oel wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand zu einer festen Krystallmasse, die zur Reinigung der Destillation unterworfen wurde. Weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers destillirt die Base völlig unersetzt und fast farblos über und erstarrt zu Krystallen, die bei 62° schmelzen und in Wasser unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>		Gefunden	
		I	II
C	80.41	80.54	— pCt.
H	5.15	5.41	— »
N	14.43	—	14.75 »

Die Salze des  $\nu\text{-}\alpha\text{-Naphthylimidazols}$  sind leicht löslich und krystallisiren gut. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt die Base ähnliche Niederschläge wie die Homologen. Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen Kryställchen aus, die in den Lösungsmitteln schwer löslich sind und über 300° schmelzen.

Ber. für (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>		Gefunden	
Pt	24.72	24.58 pCt.	

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung in gelben, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen.

Berechnet		Gefunden	
für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH		I	II
C	53.90	53.72	— pCt.
H	3.07	3.40	— »
N	16.55	—	16.81 »
O	26.48	—	— »

Das Jodmethylat des Naphthylimidazols bildet sich beim mehrstündigen Stehen einer Lösung der Base in Jodmethyl. Die Lösung erstarrt zu einem Brei weisser Krystalle, die in Alkohol und Wasser ziemlich, in Aether gar nicht löslich sind und bei 195° schmelzen. Das Salz zeigt gegen Alkali das gleiche Verhalten wie das oben besprochene Jodmethylat des  $p\text{-Tolyylimidazols}$  und gilt von seiner Constitution mutatis mutandis das von jener Verbindung gesagte. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> J		Gefunden	
J	37.79	37.58 pCt.	