

Betrachten wir endlich die Molekulargewichte fester Stoffe vom Standpunkte der Valenztheorie, so erscheint es mir vorläufig nicht wünschenswerth, unsere bisherigen Anschauungen über die Valenz der Atome zu ändern¹⁾.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule, Berlin.

19. Rudolf Andreasch: Ueber einige Thioharnstoffderivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

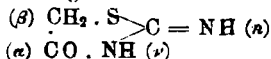
Eine grössere Menge von Methyl- und Aethyl-Amin, die mir zu Gebote stand, wurde benutzt, um die Reihe der bisher bekannten Thiohydantoïne und Parabansäuren zu vervollständigen.

Thiohydantoïne. Zur Darstellung werden die betreffenden Thioharnstoffe mit Chloressigsäure resp. α -Brompropionsäureester in alkoholischer Lösung erwärmt und das durch Ammoniak abgeschiedene Thiohydantoïn durch Ausschütteln mit Aether extrahirt. Es wurden folgende Verbindungen erhalten: *n*-Aethylthiohydantoïn²⁾, $C_5H_8N_2SO$, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 144°. *n-v*-Diäthylthiohydantoïn, $C_7H_{12}N_2SO$, sehr leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln. β -Methyl-*n*-Aethylthiohydantoïn, $C_6H_{10}N_2SO$, Aethylallylthiohydantoïn, $C_8H_{10}N_2SO$, und Aethylphenylthiohydantoïn, $C_{11}H_{12}N_2SO$, wurden nur in Gestalt von schwach gelblich gefärbten, dickflüssigen Oelen erhalten; aus letzterem Thiohydantoïn entsteht durch Benzaldehyd ein in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirendes Condensationsproduct, das β -Benzylidenäthylphenylthiohydantoïn, $C_{18}H_{16}N_2SO$. β -Methyläthylphenylthiohydantoïn bildet glashelle Nadeln vom Schmp. 101°.

Thioparabansäuren und Parabansäuren. Die geschwefelten Parabansäuren wurden durch Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung des betreffenden Thioharnstoffes und Erhitzen des

¹⁾ Denjenigen, welche sich mit meinen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung näher bekannt machen wollen, kann ich das bei F. Fischer, Berlin, soeben erschienene, auch nach anderer Richtung vortreffliche kleine Werk: Praxis der Molekelgewichtsbestimmung von Biltz, sehr empfehlen. Abgesehen von kleinen Einzelheiten bin ich mit Hrn. Biltz in Bezug auf das meinen Methoden gewidmete Capitel durchaus einverstanden.

²⁾ Der Bezeichnung wurde das nachfolgende Schema von Hantzsch zu Grunde gelegt:



entstandenen Cyanides mit Salzsäure erhalten. Zur Reindarstellung hat sich in den meisten Fällen das Ausschütteln mit Aether bewährt. Die Ueberführung der Thioparabansäuren in die Parabansäuren geschah durch Erwärmen mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung. Es wurden auf diese Weise erhalten: Aethylthioparabansäure, $C_5H_8N_2SO_2$, feine, strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 66° . Aethylparabansäure, $C_5H_8N_2O_3$, farblose, harnstoffähnliche Nadeln (Schmp. 45°). Diäthylthioparabansäure, $C_7H_{10}N_2SO_2$, flache gelbe Nadeln oder dickere Prismen (Schmp. 102°). Diäthylparabansäure, $C_7H_{10}N_2O_3$, sehr leicht lösliche, farblose Nadeln vom Schmp. 46° . Methyläthylthioparabansäure, $C_6H_8N_2SO_2$, feine, gelbe, lockere Nadelchen, deren Schmp. bei 62° liegt und die beim Entschwefeln in die jüngst von W. van 'der Slooten ¹⁾ aus Aethyltheobromin durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Methyläthylparabansäure, $C_6H_8N_2O_3$, vom Schmp. 44° übergehen. Methylallylthioparabansäure, $C_7H_8N_2SO_2$, sehr feine, gelbe, bei 56° schmelzende Nadeln, daraus erhältlich die Methylallylparabansäure, $C_7H_8N_2O_3$, schwer krystallisirende, in Wasser ölig werdende Nadeln vom Schmp. $42-43^\circ$. Aethylallylthioparabansäure, $C_8H_{10}N_2SO_2$, aus feinen, goldgelben Nadeln bestehender, atlasglänzender Krytallfilz (Schmp. 54°), durch Entschwefeln in die entsprechende Aethylallylparabansäure, $C_8H_{10}N_2O_3$, feine, weisse, spröde, bei 66° schmelzende Nadeln übergehend. Methylphenylthioparabansäure, $C_{10}H_8N_2SO_2$, krystallisirt in schwefelgelben feinen Nadeln oder orangegelben, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 170° . Durch Baryumcarbonat wurde dieselbe in Oxalsäure und Methylphenylthioharnstoff gespalten. Silbernitrat führte sie in Methylphenylparabansäure, $C_{10}H_8N_2O_3$, über, die cholestrophanähnliche Blättchen vom Schmp. 148° darstellt. Aethylphenylthioparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2SO_2$, bildet äusserst prächtige, hochgelbe, an Jodblei erinnernde Schuppen, die einen Schmp. von 174° aufweisen; die entsprechende Aethylphenylparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, bildet warzenförmige, aus feinen Nadelchen zusammengesetzte Krystallaggregate, die bei 97° schmelzen. Diphenylthioparabansäure, $C_{15}H_{10}N_2SO_2$, stellt bronzefarbige, lockere, wollige Krystallnadeln dar (Schmp. 228°) und geht beim Entschwefeln in die bereits bekannte Diphenylparabansäure, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, über. Di-*p*-tolylthioparabansäure, $C_{17}H_{14}N_2SO_2$, bildet ebenfalls wollige, bronzefarbige Nadelchen, die einen zähen Krystallfilz darstellen; Schmp. 236° . Die daraus erhaltene, in flachen weissen Nadeln krystallisirende Di-*p*-tolylparabansäure ist mit der bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindung identisch.

¹⁾ Apothekerzeitung 12, 5-6; chem. Centralbl. 1897, I, 284-285.

Unsymmetrisch zweifach substituirte Thioharnstoffe scheinen sich mit Cyangas nicht zu verbinden. Mindestens wurde bei Verwendung von Phenylpiperidylthioharnstoff nach Cyanbehandlung der Harnstoff unverändert zurück erhalten. Thiosemicarbazide dagegen scheinen sich wie die symmetrisch substituirten Thioharnstoffe zu verhalten, wober Versuche im Gange sind.

Der Umstand, dass die ausführliche Publication aus äusseren Gründen erst am Ende des Studienjahres erfolgen kann, und dass von anderer Seite in ähnlicher Richtung gearbeitet wird, möge diese vorläufige Notiz entschuldigen.

**20. J. Tcherniac: Bemerkungen zu der Mittheilung von
John Procházka: Oxydation des Naphtalins mittels
Permanganat.**

(Eingegangen am 17. Januar.)

In seiner soeben erschienenen Mittheilung¹⁾ behauptet Procházka, dass ich in meinen Phtalsäure-Patenten keine genauen Angaben über die Bedingungen gemacht habe, unter denen die Oxydation des Naphtalins auszuführen ist. Diese Behauptung ist falsch. Sowohl für Permanganat als für das viel günstigere Manganat sind in meinen Patenten sorgfältig ausgearbeitete Vorschriften gegeben, neben denen die nachträglichen Angaben Procházka's belanglos erscheinen. Auch sonst nimmt es Procházka mit der Literatur und den thatsächlichen Verhältnissen nicht sehr genau. Die von Scherks²⁾ entdeckte Phtalonsäure konnte man angesichts der Angaben von F. Lossen³⁾ so wenig bei der Oxydation des Naphtalins erwarten, dass Henriques⁴⁾, trotz eifrigen Suchens nach einem einfacheren Ausgangsmaterial als die Naphtole, das Verhalten des Naphtalins selbst gar nicht für prüfenswerth gehalten hat. Es lag also durchaus nicht so nahe, das Verfahren auf Naphtalin anzuwenden, wie Procházka es haben will.

Procházka behauptet ausserdem, dass er die Oxydation des Naphtalins zu Phtalonsäure im Jahre 1890 entdeckt habe. Das mag sein, aber es wäre wohl besser gewesen, wenn er diese Thatsache damals publicirt hätte, als jetzt, wo sie nur für ihn allein von Interesse sein kann.

Eine ausführliche Beschreibung der Phtalonsäure, ihrer Entstehungsbedingungen, des Anhydrids und anderer Derivate, beabsichtige ich sobald als möglich zu veröffentlichen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3108.

²⁾ Diese Berichte 18, 378.

³⁾ Ann. d. Chem. 144, 71.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1607.