

schwarze, Natrium, Stickstoff und Jod enthaltende Verbindung, die mir bislang keine scharfen Zahlen gab, die aber auf 1 Atom Stickstoff nahezu 3 Atome Jod und 2 Atome Natrium enthält und somit der Formel Na_2NJ_3 entspricht.

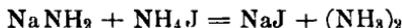
Gefunden: 0.1247 g AgJ : 0.0249 g Na_2SO_4 : 0.00314 g NH_3 , d. h. das Atomverhältniss: J : Na : N = 5.3 : 3.5 : 1.85 = 3 : 1.98 : 1.05.

Der Stickstoff tritt hier also fünfwerthig auf und dürfte daher als solcher auch im Jodstickstoff enthalten sein, dessen Formel danach $\text{NJ}_3:\text{NH}_3$ zu schreiben ist.

Ist auf 1 Mol. Natriumamid nur ein wenig mehr denn ein Atom Jod verbraucht, so ist diese Reaction zu Ende und bei weiterem Jodzusatze treten an Stelle der ersten natriumhaltigen Verbindung allmählich die obengenannten Jodstickstoff-Ammoniak-Verbindungen. Diesen Thatsachen entspricht am besten die folgende Gleichung:



Nach Zusatz von 2 Atomen Jod ist bei -60° alles in die oben beschriebene, grünschillernde Verbindung $\text{NJ}_3.12\text{NH}_3$ oder bei -40° in die andere $\text{NJ}_3.3\text{NH}_3$ übergegangen, aus der sich durch Einhalten analoger Bedingungen alle die oben genannten Verbindungen gleichfalls isoliren liessen. Ohne Zusatz des zweiten Atoms Jod lässt sich die Umwandlung der Natriumjodstickstoffverbindung in die Jodstickstoffammoniakverbindungen auch durch Zusatz von Jodammonium erreichen, das mit Natriumamid glatt nach der Gleichung:



reagirt, wenn man nach Beendigung der Reaction zwischen 1 Mol. NaNH_2 und 1 Atom Jod noch 1 Mol. Ammoniumjodid zusetzt.

498. A. Hegershoff und W. Chr. König: Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

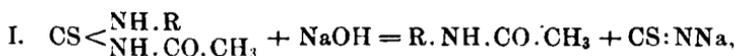
(Eingegangen am 29. October.)

Durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf einige monosubstituirte aromatische Thioharnstoffe erhielt der Eine von uns¹⁾ Acetyl-derivate, welche sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in höher schmelzende, mit Ersteren isomere Körper umlagern.

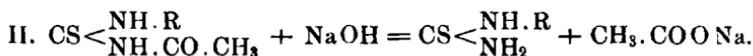
Die Eigenschaften dieser Isomeren waren sehr verschieden, besonders im Verhalten gegen Natronlauge und Quecksilberoxyd. Die

¹⁾ A. Hegershoff, diese Berichte 32. 3649.

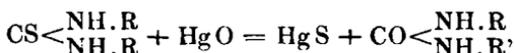
zuerst entstehenden labilen Acetylthioharnstoffe zersetzen sich mit concentrirter Natronlauge vorzugsweise nach der Gleichung:



die hochschmelzenden, stabilen jedoch nach der Gleichung:



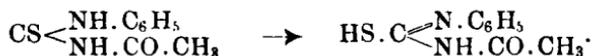
Mit Quecksilberoxyd reagirte der labile Acetylphenylthioharnstoff unter Bildung von Acetylphenylharnstoff, also wie allgemein die Thioharnstoffe, z. B.:



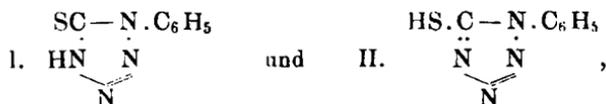
während das stabile Isomere nicht mit Quecksilberoxyd in Reaction zu treten schien.

Sehr auffallend war ferner das Verhalten der Isomeren gegen stark verdünntes Alkali, welches beide Isomeren löste. Aus diesen Lösungen wurde aber durch Säuren nur das stabile wieder ausgefällt.

Besonders dieses letztere Verhalten veranlasste den Einen von uns, dem labilen Acetylphenylthioharnstoff die Constitution eines Thiocarbamides zuzuschreiben, welches durch Einwirkung von verdünntem Alkali sich in folgendem Sinne isomerisirte:



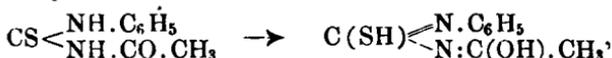
Anfangs wurden diese Isomeren für die ersten Repräsentanten einer Isomerie gehalten, auf deren Möglichkeit die isomeren Alkylderivate der von Wallach erhaltenen Thioamide hindeuteten. Durch eine gütige Mittheilung des Hrn. Prof. M. Freund wurden wir aber aufmerksam gemacht, dass Letzterer in Gemeinschaft mit H. Hempel¹⁾ bereits früher derartige Isomere bei einigen Abkömmlingen der Tetrazolderivate erhalten hatte. Nach den Angaben von M. Freund und H. Hempel zeigen nun auch ihre Isomeren:



ein ganz ähnliches Verhalten gegen Alkali, wie die isomeren Acetylthioharnstoffe. Auch bei diesen lässt sich der zuerst entstehende labile Körper I durch Alkalien und andere Reagentien in den stabilen II überführen.

¹⁾ M. Freund und H. Hempel, diese Berichte 28, 74.

Mit der Isomerisation der CS-Gruppe in die C.SH-Gruppe scheint bei den Acetylthioharnstoffen gleichzeitig noch eine andere Isomerisation, nämlich die der Gruppe: NHCO.CH_3 in die Gruppe: N:C(OH).CH_3 vor sich zu gehen. Hierfür spricht die Thatsache, dass zum Lösen des Acetylphenylisothiocarbamides in verdünnter Natronlauge genau 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. notwendig sind. Weitere Anhaltspunkte für die zweifache Isomerisation:



sollen in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Analog den Thioharnstoffen der Benzolreihe reagiren auch α - und β -Naphthylthioharnstoff mit Essigsäure-Anhydrid. Es resultiren zuerst labile Acetylthioharnstoffe, die sich durch Erhitzen in die stabilen umwandeln lassen, welche sich von den Ersteren wesentlich unterscheiden.



Digerirt man 20 g α -Naphthylthioharnstoff mit etwas mehr als der berechneten Menge, nämlich mit 12 g Essigsäure-Anhydrid im siedenden Wasserbade, so tritt nach ungefähr 5 Minuten Lösung ein. Beim Erkalten erstarrt das Ganze und kann dann durch Behandeln mit kaltem Alkohol gereinigt werden. Geringe Spuren der Isoverbindung, die hierbei auftraten, liessen sich durch Verreiben mit kalter Natronlauge entfernen. Die Ausbeute betrug 21.5 g = 89 pCt. der Theorie.

Das Acetyl- α -Naphthylthiocarbamid bildet kleine, farblose Krystalle und schmilzt bei 146° , erstarrt bei höherem Erhitzen bald wieder, um dann noch einmal bei $180\text{--}190^\circ$ zu schmelzen.

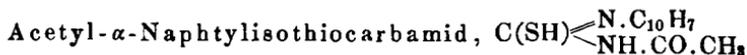
Ber. C 63.93, H 4.92, S 13.11.

Gef. » 64.08, » 5.55, » 12.77, 13.09.

Molekulargewichtsbestimmung:

1.055 g Subst., in 50 g Eisessig gelöst, gaben nach der Raoult'schen Methode eine Depression von 0.33° .

Ber. M 244. Gef. M 249.



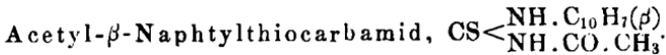
Durch vorsichtiges Erhitzen des Acetyl- α -Naphthylthiocarbamides in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen erhält man in sehr guter Ausbeute die Isoverbindung. Dieser Körper stellt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol ein farbloses Pulver dar, welches

in Alkohol, Benzol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff nicht sehr löslich, in Eisessig leichter löslich ist. Aus Benzol oder Alkohol krystallisirt es in voluminösen, seidenweichen, filzigen Nadeln vom Schmp. 197°. Es ist also identisch mit dem bereits von Miquel¹⁾ aus Acetylsenföhl und α -Naphtylamin erhaltenen Acetyl- α -Naphtylthioharnstoff.

Ber. S 13.11, N 11.47.

Gef. » 13.15, » 11.33, 11.53.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig oder Benzol scheiterte, da der Körper zu wenig löslich war.



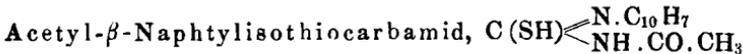
β -Naphtylthioharnstoff reagirt mit Eisessig gleichfalls unter Bildung eines Acetylderivates. Die Ausbeute entsprach aber nur etwa 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden. Der neue Körper löst sich ziemlich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spitzen Nadeln, die sich rosettenförmig anordnen, und schmilzt bei 145°.

Ber. S 13.11, N 11.47.

Gef. » 13.31, » 11.40.

Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. M 244. Gef. M 246, 252.



Der soeben beschriebene Körper lagert sich beim vorsichtigen Erhitzen fast quantitativ in das Acetyl- β -Naphtylisothiocarbamid um. Die so erhaltene Substanz zeichnet sich gegenüber ihrem Isomeren durch grössere Löslichkeit aus. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, schmalen Prismen und schmilzt bei 158°.

Ber. S 13.11, N 11.47.

Gef. » 13.15, » 11.44.

Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. M 244. Gef. M 253.

¹⁾ Miquel, Bull. soc. chim. 28, 103.