

Parallelismus der Guajacreaction und der Jodstärkereaction kommt hier wiederum zum Vorschein. Denn, wie bei anderen Pflanzen, ist bei Kartoffelknollen das oxydirende bezw. Oxydation hervorrufende Princip nur in den peripherischen Zellschichten localisirt.

Was die physiologische Deutung der oben vorgelegten Thatsachen betrifft, so hoffen wir dieselbe in einer späteren Mittheilung erörtern zu können.

Genf. Pflanzenchemisches Laborat. des Botanischen Institutes.

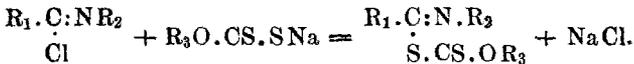
403. L. Tschugaeff: Ueber Imidoxanthide, eine neue Klasse gefärbter organischer Verbindungen¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Bakteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. Juni 1902.)

Lässt man aromatische Imidchloride von der allgemeinen Formel $R_1.C:N.R_2$ auf Natriumsalze der Xanthogensäure $R_3O.CS.SNa$ einwirken, so entsteht eine Reihe eigenartiger, intensiv gefärbter, oft sehr krystallisationsfähiger Verbindungen, welche zugleich stickstoff- und schwefelhaltig sind und der Formel $R_1.C:N.R_2$ entsprechen.

Ihre Bildung findet nach der folgenden Gleichung²⁾ statt:



Die Reaction vollzieht sich leicht bei 4—5-stündigem Digeriren der Ingredientien (die Xanthogensalze werden gewöhnlich im Ueberschuss genommen) in Benzollösung auf dem Wasserbade.

Die Benzolschicht wird abgehoben, das Lösungsmittel mit Wasserdampf entfernt und die resultirende tiefrothe Masse in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung, welcher man zweckmässig das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt, scheidet bei allmählichem Verdunsten die entsprechende Verbindung in der Regel sofort krystallinisch ab. Sie wird dann noch ein paar Mal aus Aether-Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise vollkommen rein erhalten.

Die neuen Verbindungen, für welche ich den Namen Imidoxanthide vorschlagen möchte, sind in der Regel leicht löslich in Benzol, Toluol, Aether und Chloroform, weniger löslich in Alkohol

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Naturforschergesellschaft zu Moskau im April 1902.

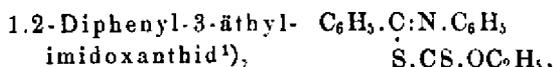
und vollständig unlöslich in Wasser. Vor Allem zeichnen sie sich aber durch ihre lebhaftere Färbung aus, und zwar zeigen sie, soweit aus meinen bisherigen Beobachtungen hervorgeht, lauter verschieden rothe Nuancen.

Sie enthalten keine auxochrome Gruppen (NH_2 , OH), sind dementsprechend auch keine echten Farbstoffe; durch geeignete Constitutionsänderung dürften sie aber Färbevermögen erlangen.

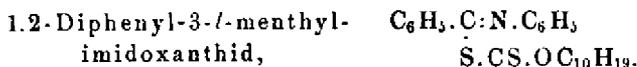
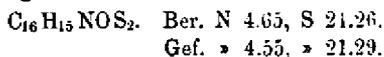
Als chromophore Gruppe scheint hier der Atomcomplex [CS.S.C:N.] zu fungiren. Der Schwefel wird wohl dabei eine wichtige Rolle spielen, da andere Derivate der Imidchloride, welche ebenfalls die Gruppe C:N. enthalten, keine ausgesprochene Färbung aufweisen.

Die Imidoxanthide sind neutrale Verbindungen. Basische Eigenschaften scheinen ihnen garnicht zuzukommen. Ihre Constitution lässt sich aus ihrer Bildungsweise, den Analysen und Molekulargewichtsbestimmung genügend feststellen. Bei der Hydrolyse (mit alkoholischem Kali) werden sie in ihre einfachsten Componenten (die Säure R.COOH , den Alkohol R_2OH und die Base R_2NH_2) gespalten.

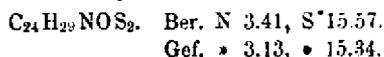
Folgende, dieser neuen Klasse angehörige Verbindungen sind bis jetzt dargestellt worden:



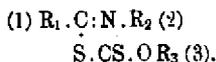
wird aus $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C(Cl):N.C}_6\text{H}_5$ und äthylxanthogensaurem Kalium dargestellt und bildet granatrothe Prismen vom Schmp. 98—98.5°.



Aus $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C(Cl):N.C}_6\text{H}_5$ und menthylxanthogensaurem Natrium. Bildet orangerothe verfilzte Nadeln vom Schmp. 105—106°. Schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol.



¹⁾ Eine zweckmässige Nomenclatur der Imidoxanthide wird erzielt, wenn man die drei Radicale, welche in das Molekül derselben eintreten, der Reihe nach nummerirt, wie es aus dem folgenden Schema erhellt:



1.2-Diphenyl-3-bornyl- $C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5$
 imidoxanthid, $S \cdot CS \cdot O C_{10}H_{17}$.

Die beiden optischen Isomeren (Antipoden) wurden entsprechend aus *l*- und *d*-bornylxanthogensaurem Natrium und dem Imidchlorid $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$ erhalten.

Sie bilden in jeder Hinsicht identische, ausserordentlich schön krystallisirende Substanzen von lebhaft rother Farbe, welche (besonders aus Aether-Alkohol) in grossen, regelmässig ausgebildeten Prismen leicht erhältlich sind und bei $87-88^\circ$ schmelzen.

Analyse der *l*-Antipode:

$C_{24}H_{27}NOS_2$. Ber. N 3.42. Gef. N 3.20.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol nach der Gefriermethode von Beckmann):

Ber. M 409. Gef. M 382. ($c = 1.643$).

Die racemische Verbindung wird durch Zusammenbringen der beiden Antipoden in gleichen Mengen in Form kleiner rother Krystalle erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $89-90^\circ$, also um etwa 2° höher als bei den Antipoden.

1.2-Diphenyl-3-fenchyl- $C_6H_5 \cdot N : C \cdot C_6H_5$
 imidoxanthid, $S \cdot CS \cdot O C_{10}H_{17}$,

wird aus fenchylxanthogensaurem Natrium und dem Imidchlorid $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$ dargestellt. Es bildet kleine braunrothe Krystalle vom Schmp. $84-85^\circ$.

$C_{24}H_{27}NOS_2$. Ber. N 3.42. Gef. N 3.32.

Diese Substanz ist mit dem oben beschriebenen Bornylimidoxanthid isomer. Dabei besteht aber zwischen den beiden Verbindungen ein grosser Unterschied in Bezug auf ihre Farbe, was in Anbetracht der weitgehenden Analogie zwischen Fenchon und Campher, welche durch die schönen Untersuchungen Wallach's festgestellt worden ist, besonders auffällig erscheint.

1.2-Diphenyl-3-benzyl- $C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5$
 imidoxanthid, $S \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$,

wird aus benzylxanthogensaurem Natrium und dem Imidchlorid $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$ dargestellt. Es bildet lange, verfilzte, ponceau-rothe Nadeln vom Schmp. $72-73^\circ$.

$C_{21}H_{17}NOS_2$. Ber. N 3.86. Gef. N 3.83.

1-Phenyl-2-*o*-tolyl-3-äthyl- $C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
 imidoxanthid, $S \cdot CS \cdot O C_2H_5$,

aus äthylxanthogensaurem Kalium und $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; schöne scharlachrothe Prismen vom Schmp. $76-77^\circ$.

1-Phenyl-2-pseudocumyl- $C_6H_5.C:N.C_6H_2(CH_3)_3$
 imidoxanthid, $S.CS.C_2H_5$,

aus äthylxanthogensaurem Kalium und $C_6H_5.C(Cl):N.C_6H_2(CH_3)_3$;
 dunkelrothe, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 96—97°.

Die weitere Untersuchung der Imidoxanthide, welche aus mehreren Gründen erhebliches Interesse bietet, soll nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass wir in den Imidoxanthiden der Terpenreihe das erste Beispiel optisch activer Substanzen¹⁾ haben, welche zugleich intensiv gefärbt sind²⁾.

Andererseits liegt in dieser Gruppe die Möglichkeit vor, den Zusammenhang zwischen Constitution und Lichtabsorption an einem ausgedehnten Material zu verfolgen, da das Molekül der Imidoxanthide drei verschiedene Radicale enthält, welche beliebig gewechselt resp. abgeändert werden können.

Moskau, Ende Mai 1902.

404. L. Tschugaeff: Ueber Xanthogenamide der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. Juni 1902.)

Vor ein paar Jahren habe ich feststellen können, dass die Xanthogensäureester von der allgemeinen Formel $C_nH_{2m+1}O.CS.SCH_3$ bei der trocknen Destillation sich gemäss der Gleichung:



leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zersetzen³⁾. Der Menthylxanthogensäuremethylester z. B. giebt bei dieser Reaction ein so gut wie einheitliches Menthen, der Bornylxanthogensäureme-

¹⁾ Das Vorhandensein der optischen Activität konnte bei diesen Verbindungen zwar mit Hilfe des mir zu Gebote stehenden Laurent'schen Apparates nicht direct festgestellt werden, und zwar wegen der starken Absorption der gelben Strahlen durch die Versuchsflüssigkeiten, es ist aber a priori kaum daran zu zweifeln, dass die von optisch activen Alkoholen derivirenden Imidoxanthide auch selber activ sind.

²⁾ Einige Salze optisch activer organischer Säuren mit gefärbten anorganischen Basen (z. B. mit Kupferoxyd) bilden hiervon allerdings eine Ausnahme.

³⁾ Diese Berichte **32**, 3332 [1899]; **33**, 735, 3118 [1900].