

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

aus äthylxanthogensäurem 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.

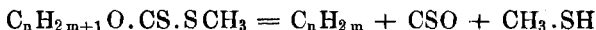
Moskau, Ende Mai 1902.

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].

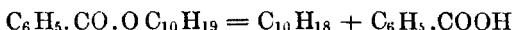
thylester ein neues, ebenfalls einheitliches Terpen¹⁾, welches sich mit G. Wagner's Bornylen als identisch erwies u. s. w. Die Reaction ist demzufolge auch als eine unter Umständen zweckmässige Darstellungsmethode ungesättigter Kohlenwasserstoffe empfohlen worden, und zwar um so mehr, da sie in der Regel ohne Isomerisation verläuft.

Im weiteren Verfolg meiner diesbezüglichen Untersuchungen habe ich mir unter Anderem die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob die Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur leicht und glatt zu zersetzen, nur den Xanthogensäuren eigen sei, oder vielmehr auch bei gewissen anderen Alkoholderivaten vorkommen könne.

Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe verschiedenartiger Derivate des *l*-Menthols auf ihre Stabilität hin geprüft. Verhältnissmässig eingehender wurde nur das zuerst von Arth²⁾ beschriebene Menthylbenzoat untersucht.

Es wurde aus Benzoylchlorid und Menthol dargestellt, durch Waschen mit Sodalösung und durch Vacuumdestillation gereinigt. Es erwies sich als ausserordentlich beständig. So z. B. wurde nur spurenweise Zersetzung beobachtet, als man den Ester unter gewöhnlichem Druck langsam destillirte oder bei 240° in zugeschmolzenen Röhren erhitzte.

Erst nach zehnstündigem Erhitzen im Rohr auf 250° erfolgte merkliche (wenn auch keineswegs beträchtliche) Spaltung, welche gemäss der Gleichung:



verlief. Das gebildete Menthen wurde aus dem Reactionsproduct mit Wasserdampf abgetrieben, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und über Natrium rectificirt. Es siedete bei 167—168° und besass folgende Eigenschaften:

$$[\alpha]_D = +75.88^\circ; \quad d_{\frac{20}{4}} = 0.8124.$$

Nach der Grösse des optischen Drehungsvermögens zu urtheilen, findet während seiner Bildung eine Isomerisation statt. Aehnliche Resultate lieferte auch die Untersuchung anderer Mentholester. So z. B. kann das neutrale Menthylloxalat [aus Menthol und Oxalsäure dargestellt, schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 67—68° und $[\alpha]_D = -101.5^\circ$ in Benzollösung ($c = 1.902$)] in vacuo bei 225° (B = 12 mm) unzersetzt destillirt werden. Es kann auch viel höher ohne merkliche Zersetzung erhitzt werden. So ziemlich das Gleiche gilt für das Menthylcarbonat, $(C_{10}H_{19})_2CO_3$, das Menthylsuccin-

¹⁾ Journal der Russ. phys.-chem. Ges. Bericht über die Sitzung vom 4. Mai 1900, S. 56.

²⁾ Ann. chim. phys. [6] 7, 479.

nat, den Menthylbenzyläther, $C_{10}H_{19}.O.CH_2.C_6H_5$, das Menthylacetat (siedet ohne Zersetzung bei 227^0), das Diphenylmenthylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{19}$ ¹⁾, u. a. m.

Alle diese Substanzen erwiesen sich als ausserordentlich beständig und können ohne Zersetzung auf viel höhere Temperaturen erhitzt werden, als die Ester der Menthylxanthogensäuren und andere analoge Verbindungen.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann es als bewiesen gelten, dass die Zersetzung der verschiedenen ätherartigen Derivate des Menthols nur äusserst schwer von Statten geht. Isomerisationsvorgänge sind dabei auch keineswegs ausgeschlossen.

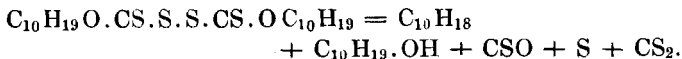
Die Xanthogensäureester zeichnen sich dem gegenüber durch ein ganz eigenartiges und specifisch charakteristisches Verhalten aus und scheinen mit keinen anderen Verbindungen in dieser Hinsicht irgend eine Analogie aufzuweisen.

Nun drängt sich aber von selbst eine weitere Frage auf, nämlich inwieweit die Stabilität der Xanthogenverbindungen selber von ihrer Zusammensetzung abhängig ist.

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich bereits den Beweis erbracht, dass die Dixanthogenide von der allgemeinen Formel:



sich fast ebenso leicht wie die entsprechenden Xanthogensäureester zersetzen, und zwar lieferte das Mentholdixanthogenat hierbei, ganz wie der Xanthogensäurementhylester, ein hochdrehendes Menthen:



In der vorliegenden Abhandlung soll eine andere Gruppe der Xanthogenderivate, nämlich die Xanthogenamide oder Thiourethane, behandelt werden. Diese Verbindungen, welche nur einen Theil des Xanthogensäurerestes $RO.CS.S.$, nämlich die Gruppe $RO.CS.$, enthalten, sind zum ersten Mal von Debus³⁾ vor 50 Jahren dargestellt worden.

Seitdem sind sie aber verhältnissmässig selten Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen⁴⁾. Zumal ist bisher kein einziger, der Terpenreihe angehöriger Repräsentant dieser Gruppe beschrieben

¹⁾ Die nähere Beschreibung dieser Mentholderivate soll an einem anderen Orte erfolgen.

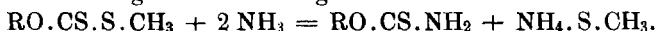
²⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 72, 1; 75, 121; 82, 255. Chancel, Jahrb. 1851, 513.

⁴⁾ Salomon, Journ. für prakt. Chem. [2] 8, 115; 10, 34. — Bischoff, diese Berichte 7, 1083 [1874]. — Mylius, ibid. 5, 976 [1872]. — Blankenhorn, Journ. für prakt. Chem. [2] 16, 380. — Johnson, Ann. d. Chem. 84, 334. — Langlet, diese Berichte 24, 3849 [1891].

worden. Daher schien es mir auch aus diesem Grunde von Interesse, einige Xanthogenamide cyclischer Alkohole darzustellen, um ihre Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Die von mir untersuchten Xanthogenamide wurden nach einer von Debus angegebenen Methode durch Zusammenwirken der Methylester der entsprechenden Xanthogensäuren mit alkoholischem Ammoniak hergestellt. 1 Theil Xanthogensäureester wurde mit 10 Theilen einer etwa 10-procentigen, alkoholischen Ammoniaklösung¹⁾ versetzt und in einem gut verschlossenen Gefäss (zuerst unter Umschütteln) während 5–6 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit kann man die Reaction als beendet betrachten. Sie vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Die äusserst überriechende Flüssigkeit wird alsdann in viel Wasser gegossen, wobei das Reactionsproduct sich grösstentheils sofort krystallinisch ausscheidet²⁾. Es wird filtrirt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Benzol und Petroläther gereinigt.

Folgende Xanthogenamide sind von mir dargestellt worden:

Das Menthylxanthogenamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O.CS.NH}_2$, aus dem bei 39° schmelzenden Methylester der *l*-Menthylxanthogensäure³⁾ auf oben angegebene Weise dargestellt, scheidet sich aus einem heissen Gemisch von Petroläther und Benzol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 144–145° aus. Aus Aether-Alkohol werden beim langsamen Verdunsten auch grosse, centimeterlange Krystalle von prismatischem Habitus erhalten.

Das Amid ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in niedrig siedendem Petroläther, besser löslich in Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Bei der Analyse lieferte es folgende Resultate:

0.2366 g Sbst. (nach Kjeldahl): 0.01844 g NH_3 . — 0.1656 g Sbst.: 0.1780 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONS}$. Ber. N 6.51, S 14.88.

Gef. » 6.42, » 14.76.

Die Molekulargewichtsbestimmung (nach Beckmann) ergab Folgendes:
Lösungsmittel Benzol:

$c = 1.3448$; $\Delta = 0.31$; M. gef. 217; ber. 215.

Lösungsmittel Essigsäure:

$c = 0.7738$; $\Delta = 0.15$; M. gef. 201; ber. 215.

¹⁾ Solche ist von Kahlbaum zu beziehen.

²⁾ Es handelt sich hier um Xanthogenamide der Terpenalkohole. Die entsprechenden Derivate der einfachsten aliphatischen Alkohole sind nach Debus u. A. in Wasser leicht löslich.

³⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899].

Das Menthylxanthogenamid zeigt somit normales Molekulargewicht in Essigsäure, ebenso wie in Benzol.

Das optische Drehungsvermögen wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht:

Lösungsmittel Benzol:

$$[\alpha]_D = -120.78^{\circ} (c = 4.882); [M]_D = -259.7^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D = -121.58^{\circ} (c = 8.1032); [M]_D = -261.4^{\circ}.$$

Lösungsmittel Aethylalkohol:

$$[\alpha]_D = -113.17^{\circ} (c = 4.3383); [M]_D = -243.3^{\circ}.$$

Lösungsmittel Essigester:

$$[\alpha]_D = -110.99^{\circ} (c = 4.8893); [M]_D = -238.6^{\circ}.$$

Lösungsmittel Toluol:

$$[\alpha]_D = -115.90^{\circ} (c = 4.9927); [M]_D = -249.2^{\circ}.$$

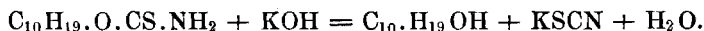
Lösungsmittel Dimethylanilin:

$$[\alpha]_D = -100.82^{\circ} (c = 4.9146); [M]_D = -216.8^{\circ}.$$

Die Grösse des optischen Drehungsvermögens hängt somit in ziemlich bedeutendem Maasse von der Natur des Lösungsmittels ab.

Das Menthylxanthogenamid zeigt im Dunkeln deutliche Triboluminescenz.

Mit alkoholischem Kali während 5—6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, zerfällt es, in voller Uebereinstimmung mit den Angaben von Debus, in Menthol und Rhodankalium:



Das Menthol wird aus dem Reactionsproduct mit Wasserdampf entfernt und lässt sich als solches leicht identificiren. Das Rhodankalium hinterbleibt im Destillirkolben und kann mit Eisenchlorid nachgewiesen werden.

Die beiden optisch activen

Bornylxanthogenamide, $C_{10}H_{17}.O.CS.NH_2$,

wurden aus den Methylestern der entsprechenden Xanthogensäuren¹⁾ erhalten. Sie bilden (aus heissem Petroläther) lange, prismatische Krystalle, welche oft in schönen Drusen resp. Dendriten vorkommen. Der Schmelzpunkt der beiden optisch activen Modificationen liegt bei 125—126°. Beide Antipoden zeigen deutliche Triboluminescenz. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer dagegen in Petroläther und unlöslich in Wasser. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

¹⁾ Dieselben sind bereits kurz beschrieben worden. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1900. Eine ausführliche Mittheilung über die Derivate der Bornylxanthogensäuren soll demnächst an einem anderen Orte folgen.

d-Antipode:

0.4284 g Sbst.: 0.03394 g NH₃ (nach Kjeldahl). — 0.1828 g Sbst.:
0.1994 g BaSO₄.

C₁₁H₁₉ONS. Ber. N 6.57, S 15.02.
Gef. » 6.52, » 14.98.

l-Antipode:

0.2632 g Sbst.: 0.02100 g NH₃ (nach Kjeldahl).

C₁₁H₁₉ONS. Ber. N 6.57. Gef. N 6.57.

Die Molekulargewichtsbestimmung (nach Beckmann) ergab für den *d*-Antipoden:

$c = 1.409$; $\Delta = 0.32$; M. gef. 220, ber. 213.

Das optische Drehungsvermögen wurde in Benzollösung bestimmt:

d-Amid: $[\alpha]_D = + 18.95^\circ$ ($c = 6.4053$); $[M]_D = - 40.35^\circ$.

l-Amid: $[\alpha]_D = - 18.13^\circ$ ($c = 5.481$); $[M]_D = - 38.63^\circ$.

Merkwürdigerweise bewirkt der Uebergang von den optisch activen Borneolen zu den entsprechenden Xanthogenamiden ein bedeutendes Herabsinken des specifischen Drehungsvermögens, resp. der Molekularrotation, wogegen in allen anderen, in dieser Abhandlung angeführten, analogen Fällen ein starkes Anwachsen der betreffenden Functionen stattfindet.

Hydrolysiert man das *d*-Bornylxanthogenamid mit alkoholischem Kali und reinigt das gebildete *d*-Borneol durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol, so zeigt dasselbe den richtigen Schmp. 208° , und sein optisches Drehungsvermögen in Benzollösung beträgt:

$[\alpha]_D = + 38.84^\circ$ ($c = 6.818$); $[M]_D = + 59.81^\circ$.

Das reinste, aus dem krystallisirten Methylxanthogensäureester regenerirte *d*-Borneol zeigte¹⁾ in Toluollösung:

$[\alpha]_D = + 38.39^\circ$ ($c = 11.747$); $[M]_D = + 59.12^\circ$.

Wie ersichtlich, besteht eine nahe Uebereinstimmung zwischen den beiden, auf verschiedene Weise dargestellten Präparaten.

Das racemische Bornylxanthogenamid wird durch Zusammenbringen gleicher Mengen der beiden Antipoden als eine schön krystallisirende, leicht in wohlausgebildeten Prismen erhaltliche Substanz erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei $134.5-135.5^\circ$, also um etwa 10° höher als bei den optisch activen Modificationen. Es liegt hier demnach eine echte racemische Verbindung vor.

Im Gegensatz zu den Antipoden zeigt das racemische Amid keine Spur von Triboluminescenz, was mit den von Andreocci und mir an einer Reihe optischer Isomerer beobachteten Verhältnissen²⁾ in gutem Einklang steht.

¹⁾ Russ. phys.-chem. Gesellschaft, Bericht über die Sitzung v. 5. October 1900, S. 92.

²⁾ Diese Berichte 34, 1824 [1901].

Das *l*-Fenchylxanthogenamid, $C_{10}H_{17}O.CS.NH_2$, wurde aus krystallisirtem, linksdrehendem Fenchylalkohol dargestellt. Letzterer wurde in den flüssigen Ester $C_{10}H_{17}O.CS.SCH_3$ auf bekannte Weise übergeführt¹⁾, das Product durch Vacuumdestillation gereinigt und, wie oben angegeben, mit alkoholischem Ammoniak verarbeitet.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Amid in Form von blendend weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 129–130°. In seinen Lösungsverhältnissen steht es den Bornylxanthogeniden sehr nahe, scheint aber in Petroläther etwas besser löslich zu sein.

0.2565 g Subst.: 0.02052 g NH_3 (nach Kjeldahl);

$C_{11}H_{19}ONS$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.59.

Das optische Drehungsvermögen wurde in Benzollösung bestimmt:

$[\alpha]_D = -78.51^\circ$ ($c = 10.402$); $[M]_D = -167.2$.

Bei der Hydrolyse wird der gewöhnliche krystallisirte Fenchylalkohol regenerirt.

Ein besonderes Interesse schien mir das Dihydrocarvylxanthogenamid, $C_{10}H_{17}O.CS.NH_2$, zu bieten, und zwar aus dem folgenden Grunde. Vor kurzem habe ich die Meinung ausgesprochen²⁾, dass manche, nur im flüssigen Zustande bekannte Terpenalkohole, so z. B. das Dihydrocarveol und der Thuylalkohol keine einheitlichen Substanzen seien, sondern Gemische von je zwei Stereoisomeren darstellen.

Die im Allgemeinen sehr krystallisationsfähigen Xanthogenamide schienen mir gerade ein willkommenes Mittel zur Trennung der vermatheten Isomeren zu bieten. Es sei hier jedoch schon im voraus bemerkt, dass die dahin zielenden Versuche mit Thuylalkohol zu keinen erfreulichen Resultaten führten. Das gesuchte Amid konnte nur als eine halbflüssige Masse von paraffinartiger Consistenz erhalten werden. Es wurde daher von seiner weiteren Untersuchung vorläufig Abstand genommen.

Ganz andere Resultate ergab das Studium der Xanthogenamide des Dihydrocarveols. Unterwirft man den bereits kurz beschriebenen rohen Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester³⁾, $C_{10}H_{17}O.CS.SCH_3$, der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und fällt das Reactionproduct mit Wasser, so scheidet sich das rohe Amid zunächst als zähflüssiges Oel von gelblicher Farbe aus. Man nimmt dasselbe in Petroläther auf, trocknet die petrolätherische Schicht mit Natriumsulfat und destillirt den grössten Theil des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab. Die hinterbleibende Flüssigkeit, welche auf einen Theil Amid etwa 1–2 Theile Petroläther enthalten muss, wird in eine Kältemi-

¹⁾ Berichte der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1900, No. 5.

²⁾ Diese Berichte 34, 2280 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 33, 73b [1900].

schung gestellt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Etwa 25–30 pCt. des gesammten Rohproductes werden dabei krystallinisch ausgeschieden. Eine zweite, wenn auch unbedeutende Portion des krystallinischen Productes wird durch weiteres Concentriren und wiederholtes Ausfrieren der Mutterlauge erhalten.

Das scharf abgesogene und mit etwas Petroläther nachgewaschene Xanthogenamid wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroläther gereinigt.

Es ist eine ausserordentlich schön krystallisirende Substanz. Aus Petroläther scheidet es sich in grossen wohlausgebildeten, wasserklaren, oft zu Aggregaten vereinigten Krystallen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 62.5–63.5°.

Die Substanz ist ausserordentlich leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol und Chloroform, verhältnismässig weniger löslich in Petroläther, vollständig unlöslich in Wasser.

0.2477 g Sbst.: 0.01973 g NH₃ (nach Kjeldahl).

C₁₁H₁₉ONS. Ber. N 6.57. Gef. N 6.56.

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung nach Beckmann bestimmt:

$c_1 = 1.502$; $\Delta_1 = 0.34$. — $c_2 = 3.001$; $\Delta_2 = 0.64$.

Ber. M 213. Gef. M 222, 235.

Das optische Drehungsvermögen wurde in Benzollösung, und zwar für zwei Präparate verschiedener Darstellung, bestimmt:

I. $[\alpha]_D = +135.10^0$ ($c = 3.004$); $[M]_D = +287.75^0$

$[\alpha]_D = +135.33^0$ ($c = 9.226$); $[M]_D = +288.25^0$

II. $[\alpha]_D = +136.40^0$ ($c = 6.4424$); $[M]_D = +290.53^0$.

Es liegt hier offenbar das eine isomere Dihydrocarvylxanthogenamid vor. Es sei vorläufig als die α -Modification bezeichnet. Bei der Hydrolyse liefert es das vermuthlich einheitliche α -Dihydrocarveol, welches bei 222.5–223° ($B = 749$ mm) siedete und bei der Analyse auf die Formel C₁₀H₁₈O stimmende Zahlen ergab.

Es besass folgende Eigenschaften: $[\alpha]_D = +33.86^0$; $d_4^{20} = 0.9204$; $n_D^{20} = 1.47818$.

Daraus berechnet sich für die Molekularrefraction die Zahl 47.38, statt der theoretisch berechneten 47.16.

Die Mutterlauge vom krystallisirten α -Dihydrocarvylxanthogenamid enthält die flüssige β -Modification, welcher vermuthlich noch erhebliche Mengen des α -Isomeren beigemischt sind. Man entfernt die flüchtigen Antheile durch Wasserdampfdestillation, und erhält so eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche annähernd die Zusammensetzung C₁₁H₁₉NOS zeigt.

Sie wurde nicht weiter untersucht und als solche mit alkoholischem Kali hydrolysiert. Es resultirte ein Dihydrocarveol mit folgen-

den Eigenschaften: Sdp. 120° ($B=20\text{mm}$); $[\alpha]_{\text{D}} = +7.64^{\circ}$; $d_{\frac{20}{4}} = 0.9266$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.48087$. Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Molekularrefraction 47.29, statt des theoretischen Werthes 47.16.

Das β -Dihydrocarveol zeigt also bedeutend schwächere Rechtsdrehung als das α -Isomere.

Vielleicht wird sich die vollständig gereinigte Substanz sogar als linksdrehend erweisen.

Die Isolirung des β -Isomeren, sowie die Entscheidung der Frage, welche der beiden Modificationen dem gewöhnlichen Limonen und welche dem bei 173° siedenden Isolimonen entspricht, soll meine nächste Aufgabe sein.

Sämmtliche in dieser Abhandlung beschriebenen Xanthogenamide erwiesen sich als verhältnissmässig unbeständige und beim Erhitzen leicht zersetzliche Substanzen.

Eingehender habe ich vorläufig nur das Verhalten des Menthylxanthogenamids verfolgt.

Erwärmt man diese Substanz in einem Fractionirkolben mit eingesenktem Thermometer, so lässt sich bereits einige Grade über 200° unter Gasentwicklung beginnende Zersetzung beobachten. Dieselbe wird gegen 220° recht lebhaft und ist bei dieser Temperatur in kurzer Zeit beendet. Man fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf. Die Gase werden mit Wasser gewaschen und in einem Gasometer aufgefangen. Das Waschwasser zeigt stark alkalische Reaction und enthält reichlich Ammoniak. Das im Gasometer gesammelte Gas wurde sofort untersucht. Es brennt mit bläulicher Flamme und entwickelt dabei Schwefligsäureanhydrid, erzeugt Trübung mit Barytwasser und ertheilt demselben die Fähigkeit, starke Rothfärbung mit Nitroprussidnatrium zu geben. Ferner wird es durch alkoholisches Kali bis auf Spuren absorbirt und giebt unmittelbar keine Niederschläge mit Kupfersulfatlösung. Nach allen diesen Reactionen liegt hier fast reines Kohlenoxysulfid vor.

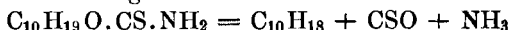
In der Vorlage condensirt sich eine bewegliche, etwas ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche sich als fast reines, nur Spuren von Menthol haltendes Menthen erwies. Sie wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt. Es resultirte ein bei $167\text{--}168^{\circ}$ ($B=760\text{mm}$) siedendes Menthen mit folgenden Eigenschaften:

$$[\alpha]_{\text{D}} = +113.28^{\circ}; \quad d_{\frac{20}{4}} = 0.8121; \quad n_{\text{D}} = 1.45202.$$

Für die Molekularrefraction ergiebt sich daraus 45.84, statt der berechneten Zahl 45.63.

Das Menthen giebt ein krystallinisches Nitrosochlorid und stimmt auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem reinsten Menthen aus dem Methylester der Menthylxanthogensäure fast genau überein.

Die Zersetzung des Menthylxanthogenamids findet somit gemäss der folgenden Gleichung statt:



und zeigt vollständige Analogie mit der Spaltung des entsprechenden Methylesters:



Diese Befunde stimmen allerdings in keiner Weise mit den älteren Angaben von Debus überein. Nach diesem Forscher vollzieht sich die Zersetzung des Aethylxanthogensäureamids nach dem folgenden Schema:



Diese abweichenden Resultate¹⁾ finden indessen eine genügende Erklärung in der Verschiedenheit des Untersuchungsmaterials. Während Debus mit einem der einfachsten Xanthogenamide der Fettreihe arbeitete, hatte ich es mit einem Mentholderivat zu thun. Nun ist aber wohl bekannt, wie leicht sich im Allgemeinen der Uebergang vom Menthol und von dergleichen cyclischen Alkoholen zu den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen vollzieht. Es kann demnach auch nicht besonders auffällig erscheinen, dass die Zersetzung des Menthylxanthogenamids gerade unter Abspaltung von Menthen verläuft.

Zum Schluss soll das wichtigste Ergebniss dieser Untersuchung nochmals besonders hervorgehoben werden. Gewisse Xanthogensäurederivate (Ester, Dixanthogenide) im Besonderen cyclischer Alkohole nehmen in Bezug auf ihr Zersetzungsvermögen beim Erhitzen eine Sonderstellung ein. Die Xanthogenamide reihen sich ihnen in allen Stücken an, mit dem einzigen Unterschiede, dass ihre Zersetzung bei etwas höherer Temperatur stattfindet.

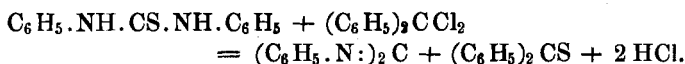
Anhang: Ueber eine Reaction auf Thioamide und Thioharnstoffe.

Bringt man etwas Thiocarbanilid mit einigen Tropfen Benzophenonchlorid in einem Reagensglase zusammen und erwärmt vorsichtig mit freier Flamme, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau, und die Schmelze löst sich in Benzol oder Chloroform mit schön blauer Farbe auf. Diese Reactionen geben augenscheinlich alle Verbindungen, welche die Atomgruppen CS (das Thiocarbonyl) und NH₂ resp. NH in unmittelbarer Nähe enthalten. Es gehören hierher die Thioamide und die Thioharnstoffe.

¹⁾ Vergl. auch Mylius loc. cit. und Blankenhorn loc. cit.

Thatsächlich wurde die Reaction, ausser beim Thiocarbanilid, noch beim Thioharnstoff, beim Thioacetamid und bei sämtlichen in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Xanthogenamiden in sehr schöner Weise beobachtet.

Die blaue Färbung wird höchstwahrscheinlich durch die Bildung des Thiobenzophenons, $C_6H_5.CS.C_6H_5$, bedingt. Führt man die Reaction mit Thiocarbanilid in etwas grösserem Maassstabe durch, so beobachtet man deutliche Salzsäureentwicklung. Der Vorgang vollzieht sich demnach wahrscheinlich gemäss der Gleichung:

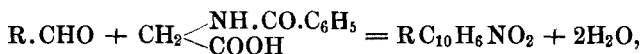


Moskau, Ende Mai 1902.

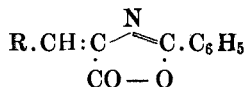
405. E. Erlenmeyer, jun.: Ueber Azlactone und die Ueberführung der Brenztraubensäure in Methylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

In meiner Abhandlung über α -Amidosäuren¹⁾ habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass den Condensationsproducten aus Aldehyden und Hippursäure, welche sich entsprechend der Gleichung:

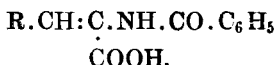


bilden, die folgende Constitution zukommt:



Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass diese Condensationsproducte zum Unterschied von den Anhydriden alkylirter α -Amidosäuren monomolekular sind²⁾ und dieser Unterschied wird sofort verständlich, wenn man der obigen Formel entsprechend annimmt, dass sich die Carbonyl-Gruppe des Benzamidesters bei der Reaction be-theiligt.

Wie ferner früher gezeigt, entstehen diese Anhydride in secundärer Reaction aus den primär gebildeten Säuren der Formel:



Unter Zugrundelegung obiger Formel wird die Anhydridbildung dieser Säuren analog der Anhydridbildung der γ -Ketonsäuren, welche

¹⁾ Diese Berichte 33, 2036 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 1 [1893].