

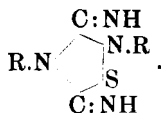
Die tertiären Alkaloidbasen Chinin, Morphin, Atropin u. s. w. bilden, mit Palladichlorid in salzsaurer Lösung vereinigt, mehr oder weniger gelbfarbige Niederschläge. Ihre Untersuchung ist nicht beabsichtigt.

Dresden, Februar 1906.

126. K. Dost: Zur Kenntniss der Oxydationsproducte der Thioharnstoffe und einiger ihnen isomerer Körper.

(Eingegangen am 21. Februar 1906.)

Bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und einiger anderer Oxydationsmittel auf monosubstituirte, aromatische Thioharnstoffe hatte D. S. Hector¹⁾ eine Gruppe von Körpern erhalten, denen er folgende Constitution zuschrieb:



In dem Molekül dieser Oxydationsproducte lässt sich, wie ich gefunden habe, eine Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzen. Ich ging zunächst vom Oxydationsproduct des Phenyl-thioharnstoffs, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, vom Schmp. 181° , aus.

5 g dieses Körpers werden mit 50 g rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) am Rückflusskühler gelinde gekocht. Nach 2 Stdn. werden weitere 25 g rauchender Salzsäure hinzugefügt und noch $1\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird von dem ganz geringfügigen, harzigen Rückstand abfiltrirt und die klare Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich ein dicker, weisser Niederschlag ab, der, mit Wasser ausgewaschen, aus absolutem Alkohol in prachtvollen, centimeterlangen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 162° krystallisirt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$. Ber. C 62.45, H 4.09, N 15.61, S 11.90.

Gef. » 62.35, » 4.29, » 15.40, » 11.59.

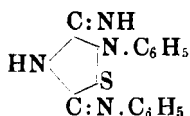
Er bildet keine Salze. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in seine Chloroformlösung fällt bei häufigem Durchschütteln der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$ unverändert aus. Auch ist kein Wasserstoffatom mehr durch Säureradicale ersetzbar. Selbst nach längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid krystallisirt beim Erkalten wieder der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$ aus.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1176 [1889]. 25 Ref. 799 [1892].

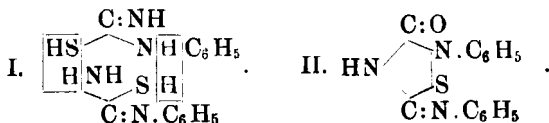
Auf gleiche Weise erhält man vom Oxydationsproduct des *p*-Tolylthioharnstoffs, $C_{16}H_{16}N_4S$, vom Schmp. 132° einen aus Alkohol in weissen, glänzenden Schüppchen krystallisirenden Körper $C_{16}H_{15}N_3SO$, der bei 163° schmilzt.

Die Versuche, in das Molekül des Körpers $C_{14}H_{11}N_3SO$ weiteren Sauerstoff unter Abspaltung von Stickstoff einzuführen, waren ergebnisslos. Kocht man den Körper $C_{14}H_{11}N_3SO$ mit 60-proc. Schwefelsäure 12 Stdn. am Rückflusskühler, so erfolgt keine Reaction; erhitzt man ihn mit der 7-fachen Menge 20-proc. Schwefelsäure im Rohr auf $160-180^\circ$, so tritt Spaltung des Ringes unter Bildung von Diphenylguanidin ein. Erhitzen mit 20-proc. Schwefelsäure im Rohr auf niedrigere Temperatur (130°) lässt den Körper unangegriffen.

Die Möglichkeit, nur ein Sauerstoffatom in das Molekül des Körpers $C_{14}H_{12}N_4S$ einzuführen, deutet auf das Vorhandensein von nur einer aussercyclischen Imidgruppe; vielleicht kommt ihm statt der Hector'schen Formel die Constitution zu:



Die Entstehung des Körpers würde dann folgendes Schema veranschaulichen:



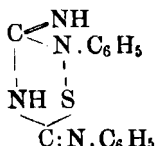
Die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3SO$ würde dann nach Formel II zu formuliren sein.

Hector gründet die von ihm aufgestellte Constitutionsformel auf das Verhalten des Körpers $C_{14}H_{12}N_4S$ bei der Reduction, wobei Diphenylguanidin entsteht. Allein ich habe gefunden, dass auch der Körper $C_{14}H_{11}N_3SO$ bei der Reduction mit Zinkspähnen, Eisessig und Salzsäure Diphenylguanidin liefert:

2 g des Körpers $C_{14}H_{11}N_3SO$ werden in 30 g Eisessig gelöst und mit dem gleichen Volumen Salzsäure ($d = 1.124$) versetzt. Man fügt Zinkspähne hinzu und lässt über Nacht stehen. Die klare Flüssigkeit wird so lange mit Kalilauge versetzt, bis das zuerst gefällte Zinkhydroxyd sich wieder gelöst hat. Der hierbei ungelöst gebliebene Niederschlag krystallisirt aus Benzol-Ligroin und schmilzt bei 147° . Es ist Diphenylguanidin.

Ber. N 19.90. Gef. N 19.71.

Die Bildung des Diphenylguanidins lässt sich dann so erklären, dass der Ring unter Eliminirung des Schwefels und dessen Ersatz durch den Anilinrest an den Stellen gespalten wird, wo die zwei Thioharnstoffmoleküle zusammengetreten sind:



Das Oxydationsproduct des Phenylthioharnstoffs, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, sowie das des *p*-Tolythioharnstoffs, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$, lassen sich auf folgende Weise in isomere Verbindungen überführen:

5 g des Oxydationsproductes werden mit 45 g 10-proc. alkoholischem Ammoniak $2\frac{1}{4}$ Stunde im Rohr auf $145 - 150^\circ$ erhitzt. Das Rohr ist ohne Druck. Der Inhalt, eine klare, bräunliche, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, wird durch Erwärmen von Ammoniak befreit; beim Erkalten scheiden sich Krystallnadeln aus, die nach dem Waschen mit heisser, verdünnter Salzsäure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, für das Derivat des Phenylthioharnstoffs bei 198° , für das des *p*-Tolythioharnstoffs bei 203° schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 62.69, H 4.48, N 20.90, S 11.94.

Gef. » 62.77, » 4.61, » 20.75, » 12.11.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 64.86, H 5.41, N 18.92, S 10.81.

Gef. » 64.62, » 5.58, » 18.72, » 10.56.

Die Körper sind mithin den Oxydationsproducten des Phenylthioharnstoffs bzw. *p*-Tolythioharnstoffs isomer. Polymerie ist wegen des relativ niedrigen Schmelzpunktes ausgeschlossen.

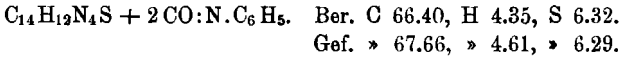
Die Körper haben ihre Basicität so weit verloren, dass sie sich nur spurenweise in heisser, concentrirter Salzsäure lösen und beim Erkalten wieder ausfallen. Durch Einleiten trockner Salzsäure in ihre Chloroformlösung ein salzsaures Salz zu erhalten, misslingt ebenfalls. In concentrirter Schwefelsäure sind die Körper leicht löslich, fallen jedoch auf Wasserzusatz unverändert aus. Ein Wasserstoffatom ist durch die Acetylgruppe ersetzbar:

0.5 g des Phenylderivats wird in Essigsäureanhydrid gelöst und kurze Zeit gekocht. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle krystallisiren aus absolutem Alkohol in glänzenden Schüppchen vom Schmp. 235° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}(\text{COCH}_3)$. Ber. N 18.00. Gef. N 17.76.

Ein Molekül des isomeren Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ addirt zwei Moleküle Phenylisocyanat: 2 g werden in heissem Toluol gelöst und mit 2.5 g Phenylisocyanat $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach

dem Erkalten hat sich ein starker, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Die Verbindung kann aus ihrer Benzollösung durch Zusatz von Ligroin in undeutlichen Krystallen erhalten werden. Schmp. 168°.



Der Versuch, auch in diesen isomeren Körpern Imidgruppen abzuspalten, misslingt. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure werden sie nicht angegriffen; erst nach 7-stündigem Kochen tritt eine plötzliche Verharzung ein. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 140° zersetzt sie vollkommen. Selbst 15-stündiges Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge greift die Körper nicht an. Bei der Reduction mit Eisessig, Salzsäure und granulirtem Zink entsteht kein disubstituirtes Guanidin.

Die Frage nach der Constitution dieser Körper ist vorläufig eine offene.

Der Versuch, die Körper zu erhalten, die den Oxydationsproducten des *o*- und *m*-Tolyl-, sowie des α - und β -Naphtyl-Thioharnstoffs isomer sind, führte zu keinem Erfolg.

Berlin C., Chemisches Laboratorium, früher Dr. B. Kühn.

127. O. Ohmann: Ueber Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen.

(Eingegangen am 19. Februar 1906.)

Das von Hrn. L. Doermer beschriebene¹⁾ Aufleuchten des elektrolytischen Calciums beim Schlagen — das auch Hr. J. Goodwin²⁾ schon im November 1904 bemerkt hat — wurde von mir, unabhängig von den beiden Genannten, im Juni 1905 beobachtet. Von einer vorläufigen Veröffentlichung nahm ich damals Abstand, da ich die Sache gleich weiter verfolgte und zu Erscheinungen gelangte, welche die interessante Schlagwirkung beim Calcium weit übertrafen und eine eingehendere Untersuchung verdienten; ich halte es jedoch nunmehr für geboten, die Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchung kurz mitzuthellen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 211 [1906].

²⁾ Proceed. of the Americ. Philos. Soc., Philadelphia, 43, 381—392, bereits von Hrn. Doermer citirt; die bezügliche Stelle befindet sich S. 388.