

438. Eug. Bamberger: Ueber die Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan). Nachtrag.

(Eingegangen am 18. August.)

In einer kurzen Notiz¹⁾ erwähnte ich, dass sich schön krystallisirende Verbindungen erhalten lassen, wenn man Phenylsenföl, Säureamide und 90 procentigen Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt oder 2—3 Monate bei Zimmertemperatur stehen lässt. Es hat sich herausgestellt, dass alle diese Verbindungen — gleichviel, welches Amid in Anwendung kommt — ein und derselbe Körper, nämlich Phenylxanthogenamid, sind, dass sich also das Phenylsenföl mit dem Alkohol vereinigt, ohne dass das Säureamid an der Reaktion Theil nimmt. Dies Resultat war insofern unerwartet, als nach den bisherigen Erfahrungen die Bildung des Phenylxanthogenamids aus Phenylsenföl und Alkohol an die Bedingung einer höheren Temperatur (105—110°) geknüpft ist. Durch besonderen Versuch überzeugte ich mich, dass sich die Componenten sowohl bei mehrstündigem Erwärmen auf 70—80°, als auch bei längerem Digeriren bei Zimmertemperatur vollständig vereinigen.

Ogleich die so erhaltenen Krystalle des Phenylxanthogenamids alle äusseren Kriterien der Reinheit besitzen, färbt sich doch die alkoholische Lösung auf Zusatz ammoniakalisch-alkoholischen Silbernitrats gelb und das Silbersalz schlägt sich erst allmählich und nicht in der Form eines käsigen, bald krystallinisch zusammenfallenden Präcipitats nieder. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Phenylxanthogenamid jedoch leicht analyserein.

Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 68—69° (Hofmann 65°, ebenso Schiff, Liebermann 71—72°). Mit Alkoholdämpfen ist es flüchtig.

Analytische Belege.

Phenylxanthogenamid, $C_9H_{11}NSO$, ber.: C = 59.67, N = 7.74 pCt.
H = 6.08, S = 17.68 »

Phenylxanthogenamidsilber, $C_9H_{10}AgNSO$, ber.: Ag = 37.5 pCt.

	Gefunden	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Acetamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.63 \text{ pCt.} \\ H = 6.34 \text{ »} \\ N = 8.30 \text{ »} \\ S = 17.59 \text{ »} \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} C \\ H \\ N \\ S \end{array} \right\}} \right\} Ag = 37.82 \text{ pCt.}$
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Formamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.34 \text{ »} \\ H = 6.05 \text{ »} \\ S = 17.20 \text{ »} \end{array} \right.$	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} C \\ H \\ S \end{array} \right\}} \right\} Ag = 37.61 \text{ »}$

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2651.

	Gefunden	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Caramid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 60.02 \text{ pCt.} \\ H = 6.75 \text{ »} \end{array} \right.$	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Sulfocamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.63 \text{ »} \\ H = 6.30 \text{ »} \end{array} \right.$	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Dichloracetamid	$\left\{ \right.$	$\left. \right\} Ag = 37.77 \text{ pCt.}$
Aus Phenylsenföl und Alkohol (90 pCt.), welche 7 Wochen bei Zimmertemperatur standen . . .	$\left\{ \right.$	$\left. \right\} Ag = 37.50 \text{ »}$

Die mit Anwendung anderer Säureamide (Oxamid, Cyanamid, Asparagin) erhaltenen Präparate von Phenylxanthogenamid wurden durch Schmelzpunkt und qualitative Eigenschaften identificirt.

Am Schluss einer anderen Mittheilung¹⁾ erwähnte ich, dass sich bei Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf alkoholisches Phenylsenföl neben Guanylphenylsulfoharnstoff stets eine in glasglänzenden Prismen krystallisirende Säure²⁾ bilde. Auch diese ist nichts anderes als Phenylxanthogenamid. Schmelzpunkt 68—69°. Ber.: C = 59.67, H = 6.08 pCt., Gef.: C = 59.69, H = 6.38 pCt. Sie gab das charakteristische Silbersalz, dessen Silbergehalt zu 37.73 pCt. gefunden wurde (ber.: 37.5 pCt.).

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Bärwald, welcher dieselbe im mineralogischen Museum der Berliner Universität ausführte. Er schreibt darüber³⁾:

»Die durch Einwirkung alkoholischen Phenylsenföls auf 8 verschiedene Amide entstandenen Körper erwiesen sich auf Grund der geometrischen und optischen Charaktere ihrer Krystalle als identisch. Die Analyse bestätigte nachträglich diese krystallographische Diagnose und wies zugleich die Identität der Verbindungen auch mit A. W. Hofmann's Phenylxanthogenamid nach, dessen Krystalle seinerzeit von Groth (diese Berichte III, 774) untersucht wurden. — Ohne hier auf weitere Details, die an anderer Stelle ausführlicher wiedergegeben werden sollen, einzugehen, sei nur erwähnt, dass die grossen und flächenreichen, asymmetrischen Krystalle, mit Flächen von meist ausgezeichnete Beschaffenheit, denselben Habitus wie die von Groth be-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2642.

²⁾ Deren Schmelzpunkt irrthümlich bei 34° angegeben wurde.

³⁾ Wie mir Herr Arzruni gütigst mittheilte.

schriebenen und — sofern an ihnen die gleichen Formen auftreten — auch eine befriedigende Uebereinstimmung in den Winkelwerthen zeigen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass krystallographisch als mit Phenylsulfurethan identisch sich auch das secundär auftretende Produkt der Einwirkung von alkoholischem Phenylsenföl auf Guanidincarbonat ergab.«

München, August 1882.

439. Hans Walder: Beiträge zur Kenntniss des β -Dinaphtols.

(Eingegangen am 19. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen sind die beiden Naphtole durch grosses Reaktionsvermögen ausgezeichnet; sie können relativ leicht in ihre Aether, ferner in primäre und secundäre Amine übergeführt werden.

Daher war es von Interesse zu ermitteln, ob nahe Abkömmlinge der beiden Naphtole, die Dinaphtole, sich nicht in ähnlicher Weise verhalten würden.

Aufgefordert von den HH. Prof. V. Merz und W. Weith¹⁾ habe ich einige Versuche mit dem β -Dinaphtol vorgenommen.

Das β -Dinaphtol ist zuerst von Dianin¹⁾ 1873 durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine wässrige Lösung von β -Naphtol dargestellt worden. Dieses Verfahren möchte wegen der relativ geringen Löslichkeit des β -Naphtols in Wasser, sobald grössere Mengen in Betracht kommen, ziemlich umständlich werden, weshalb ich einen etwas anderen Weg eingeschlagen habe.

Käufliches β -Naphtol (Schmp. 121° C.) wurde in einem Kolben in viel Aether gelöst; zur Lösung setzte ich auf 100 g β -Naphtol nach und nach 160 g wasserfreies Eisenchlorid. (Theorie verlangt 113 g Eisenchlorid.) Das Chlorid löst sich mit dunkelgrüner Farbe unter so bedeutender Erwärmung, dass der Aether ins Kochen geräth. Nach beendigtem Eintragen wird das Gemisch am aufsteigenden Kühler bis zum schwachen Sieden des Aethers während 30—40 Stunden (oder mehrere Tage) erwärmt. Bei grössern Beschickungen soll das Erwärmen noch länger dauern. Nach und nach scheidet sich ein dunkles Pulver aus. — Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben heraus, um den Grad der Einwirkung kennen zu lernen.

Ich verfuhr gewöhnlich wie folgt:

Ein bis zwei Cubikcentimeter der ätherischen Flüssigkeit wurden in ein Reagensglas gebracht, hierzu das mehrfache Volumen salzsäure-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1252.