

des Uebergehenden in einem kleinen Scheidetrichter als Vorlage auf-fängt, von dem mitgegangenen Wasser trennt und letzteres sammt den später übergegangenen Partien in derselben Weise weiter behandelt. Nach der 4. oder 5. Destillation ist die Operation zu Ende.

Das Diketon wird 2 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengestellt und dann rectificirt, wobei es zwischen 84—90° übergeht. Der Siedepunkt des reinen Diacetyls liegt bei 87—88°.

## II. Acetylpropionyl.

Das vorstehend beschriebene Verfahren dient ebenfalls zur Darstellung des Acetylpropionyls und erleidet nur bezüglich der Ingredienzien einige Abänderungen. Die Darstellung dieses Diketons nimmt weniger Zeit in Anspruch als die des Diacetyls, weil es in Wasser viermal schwerer löslich und mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als letzteres.

Zur Gewinnung von 30—35 g Acetylpropionyl verarbeitet man 100 g Aethylacetessigäther, welche mit 1 $\frac{3}{4}$  Liter Wasser und 250 g Natronlauge 1:4 verseift und mittels 46 g Natriumnitrit (98 procentig) nitrosirt werden. Im Uebrigen hält man sich an die obigen Angaben. Bei der Rectification des Productes fängt man zwischen 104—110° auf. Das reine Diketon siedet bei 108°.

### 631. N. Kurnakow: Ueber die Silberverbindung des Thio-harnstoffs.

(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reynolds, welcher den Thioharnstoff bei der isomeren Umwandlung des Rhodanammoniums entdeckte, hat auch auf die bedeutende Fähigkeit desselben hingewiesen, mit Metallsalzen und Oxyden Verbindungen einzugehen. Unter anderen Producten wurden von ihm Verbindungen mit Silber und Quecksilberoxyd beschrieben, welche in der Zusammensetzung einige Ähnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Harnstoffs zeigten<sup>1)</sup>. Seit der Zeit werden diese Körper gewöhnlich in allen Lehrbüchern zur Charakteristik des Thioharnstoffs angeführt.

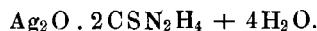
Reynolds erhielt die Silberverbindung auf folgende Weise: der Niederschlag, welcher sich beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silber und Thioharnstoff bildet, wurde durch Erhitzen

<sup>1)</sup> J. E. Reynolds, Ann. Chem. Pharm. 150, 235—239 (1869).

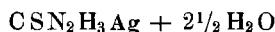
von Neuem in Lösung gebracht; nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich eine Masse aus, bestehend aus seidenglänzenden Nadeln, welche aus salpetersäurehaltigem Wasser umkristallisiert wurden.

In neutralen und alkalischen Lösungen zersetzt sich der Körper sehr leicht unter Ausscheidung von Schwefelsilber; etwas beständiger erscheint er bei Vorhandensein geringer Mengen von freier Salpetersäure, doch ist es fast unmöglich, eine spurenweise Zersetzung vollständig zu vermeiden.

Auf Grund seiner Analysen gab Reynolds dieser Verbindung folgende Formel:



Man kann sie aber auch darstellen in der Form von

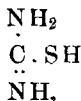


d. h. von Thioharnstoffhydrat, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Silberatom ersetzt ist.

Wenn wir die von Berndsen<sup>1)</sup>, Rathke<sup>2)</sup>, Will<sup>3)</sup> und Anderen entwickelten Vorstellungen über die Structur metallhaltiger und anderer Thioharnstoffderivate in Berücksichtigung ziehen, so müssen wir der oben beschriebenen Verbindung die folgende Formel geben:



In solchem Falle erscheint der Reynolds'sche Körper als das Silbersalz einer labilen Modification des Thioharnstoffs,



des sogenannten Pseudothioharnstoffs<sup>4)</sup> oder der Imidocarbaminethiosäure nach der Nomenklatur von Berndsen<sup>5)</sup>. Ausserdem würde sie auch als der einzige bis jetzt bekannte Vertreter complexer metallhaltiger Basen erscheinen, deren Verbindungen mit Säuren die dem Thioharnstoff so charakteristischen Additionen von Metallsalzen bedingen.

<sup>1)</sup> Berndsen und Klinger, diese Berichte XI, 492; XII, 574.

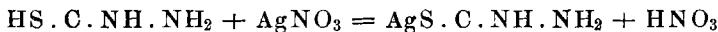
<sup>2)</sup> Rathke, diese Berichte XIV, 1780; XVII, 297.

<sup>3)</sup> Will, diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 1139, 2984.

<sup>5)</sup> Berndsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 93.

Wenn man das von Reynolds dargestellte Product etwas näher betrachtet, so gelangt man unschwer zu dem Schluss, dass seine Eigenschaften und seine Bildungsweise nicht mit einer derartigen Vorstellung über seine Zusammensetzung übereinstimmen. In der That zeigen alle bis jetzt gesammelten Erfahrungen, dass die Pseudothioharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Alkyl oder Alkylen substituiert ist, in freiem Zustande scharf ausgeprägte Basen darstellen. Sie wirken stark auf Lakmus und lassen sich leicht titriren<sup>1)</sup>. Wenn man Wasserstoff durch Silber ersetzt, so müssten sich die basischen Eigenschaften der Substanz noch verstärken, während die Reynoldsche Verbindung, wie aus ihrer vermeintlichen Bildungsreaction ersichtlich:



entweder als ein völlig neutraler Körper oder als eine so schwache Base erscheint, dass ihre Salze sich völlig durch Wasser zersetzen, sogar in Gegenwart von starken Mineralsäuren.

Ausserdem würde die besprochene Reaction des salpetersauren Silberoxydes eine Ausnahme bilden von dem Verhalten des Thioharnstoffs zu den meisten Metallsalzen, bei welchen gewöhnlich nur directe Additionsprodukte entstehen.

Die angeführten Erwägungen erweckten in mir Zweifel an der Richtigkeit der von Reynolds angegebenen Zusammensetzung des von ihm gefundenen Körpers, und zwar um so mehr, als der genannte Forscher sich bei seinen Analysen mit Bestimmung des Silbers und des Thioharnstoffs begnügt hat. Am ehesten konnte man annehmen, dass seine Verbindung eine Addition von salpetersaurem Silber und Thioharnstoff darstellt und zwar die einfachste von den möglichen Verbindungen, mit der Formel:



Wenn man die grosse Zersetzungsfähigkeit des Körpers in Betracht zieht, so widersprechen die vorhandenen analytischen Daten einer solchen Annahme keineswegs, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{CSN}_2\text{H}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für $\text{AgNO}_3, \text{CSN}_2\text{H}_4$	Gefunden von Reynolds
Ag	47.36 pCt.	43.90 pCt.	46.33—46.80 pCt.
$\text{CSN}_2\text{H}_4$	33.33 »	26.69 »	32.63 »

<sup>1)</sup> Vergl. Gabriel, diese Berichte XXII, 1140, 2986.

Avenarius, ibid. XXIV, 260.

Den Ueberschuss an Silber kann man durch Vorhandensein von Schwefelsilber, entstanden durch Zersetzung des Präparats, erklären, den Ueberschuss an Schwefel aber durch Beimischung einer thioharnstoffreicherem Verbindung, z. B.  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ .

Jedenfalls jedoch war das vorhandene experimentelle Material nicht ausreichend, die Frage entgültig zu entscheiden; um dieses zu erreichen habe ich die Reynolds'sche Verbindung etwas näher untersucht.

Giesst man eine Lösung von salpetersaurem Silber allmählich zu einer Lösung von Thioharnstoff, welche mit einigen Tropfen von Salpetersäure angesäuert ist, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher anfangs beim Schütteln ziemlich schnell verschwindet, nachher erfolgt die Wiederauflösung immer langsamer und zuletzt verwandelt sich die Flüssigkeit in einen Brei, welcher aus sehr feinen und biegsamen Nadeln besteht. Der entstandene Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter beim Erwärmen, aber er zersetzt sich dabei schnell, besonders in Abwesenheit von freier Salpetersäure.

Beim Vermischen der neutralen Lösungen von Silbernitrat und Thioharnstoff bleibt die Reaction der erhaltenen Flüssigkeit eine neutrale, wenigstens in der ersten Zeit, solange noch keine Zersetzung des Niederschlages eingetreten ist. Hieraus schon kann man schliessen, dass bei der Bildung des letzteren freie Salpetersäure nicht auftritt, was doch stattfinden müsste, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CSN}_2\text{H}_3\text{Ag}$  vorläge; folglich besteht die Reaction in direkter Anlagerung von Silbernitrat an Thioharnstoff.

Wie der Niederschlag selbst, so enthalten auch alle aus ihm dargestellten Verbindungen bedeutende Mengen von gebundener Salpetersäure, wovon man sich sehr leicht durch Anwendung qualitativer Reaktionen mit Eisenvitriol und Diphenylamin überzeugen kann. Das Vorhandensein von Salpetersäure in seiner Verbindung war von Reynolds ausser Acht gelassen worden.

Der durch unmittelbare Mischung erhaltene breiartige Niederschlag ist keine einheitliche Substanz, sondern schliesst eine Mischung der Verbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{AgNO}_3 \cdot n\text{CSN}_2\text{H}_4$  ein, wobei der Coefficient  $n$  zwischen 1 und 3 schwankt, je nach den relativen Mengen von Silbernitrat und Thioharnstoff.

Der Körper  $\text{AgNO}_3\text{CSN}_2\text{H}_4$  wird durch Eingießen einer Lösung von Thioharnstoff in überschüssiges salpetersaures Silber erhalten. Der entstandene Niederschlag wird durch Umkristallisiren aus kochendem Wasser, welches Silbernitrat und einige Tropfen Salpetersäure enthält, gereinigt; dabei zersetzt sich ein Theil desselben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wenn man nicht salpetersaures Silber beim Umkristallisiren hinzufügt, so enthält der ausfallende Niederschlag eine Beimischung von Verbindungen des höheren Typus:  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$  oder  $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{CSN}_2\text{H}_4$ . So wurden z. B. bei der Analyse 41.8 pCt. und 42.6 pCt. Silber erhalten anstatt 43.9 pCt. Silber, berechnet für die Formel  $\text{AgNO}_3\text{CSN}_2\text{H}_4$ .

Die filtrirte Lösung scheidet bei langsamem Erkalten weiche seidenglänzende Nadeln aus, welche man zuweilen von völlig weisser Farbe erhält, meistens jedoch sind sie mit Spuren von Schwefelsilber gräulich gefärbt. Nach schnellem Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser und Pressen zwischen Filtrerpapier wird die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande kann sie lange Zeit ohne sichtbare Veränderungen aufbewahrt werden. Für die Analyse wurden Präparate von verschiedener Darstellung genommen. Die Oxydation geschah mittelst rauchender Salpetersäure:

- I. 0.2893 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1211 g Silber.
- II. 0.5868 g gaben 0.3444 g Chlorsilber.
- III. 0.4803 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1265 g Silber.
- IV. 0.4800 g gaben 0.4583 g Baryumsulfat.
- V. 0.2443 g gaben 36.1 ccm feuchten Stickstoffs bei 18.1° und 759.5 mm.

	Berechnet für $\text{AgNO}_3\text{CSN}_2\text{H}_4$	I.	II.	III.	Gefunden	IV.	V.	
Ag	43.90	43.72	44.19	44.19	—	—	—	pCt.
S	13.01	—	—	—	13.11	—	—	»
N	17.07	—	—	—	—	—	17.05	»

Die Verbindung  $\text{AgNO}_3\text{CSN}_2\text{H}_4$  löst sich leicht beim Erwärmen in einer wässrigen Lösung von Thiobarnstoff; bei langsamem Erkalten fallen aus derselben schöne weisse Krystalle aus, welche die Zusammensetzung  $\text{AgNO}_3\text{3CSN}_2\text{H}_4$ <sup>1)</sup> haben.

- I. 0.7850 g gaben 0.2847 g Chlorsilber und 1.3959 g Baryumsulfat.
- II. 0.3899 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1061 g Silber.

	Berechnet für $\text{AgNO}_3\text{3CSN}_2\text{H}_4$	I.	II.	Gefunden
Ag	27.14	27.30	27.22	pCt.
S	24.12	24.42	—	»

Ein Ueberschuss an Salzsäure, der Lösung des letzteren Körpers in Thiobarnstoff hinzugefügt, giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Wasser schwer löst, in einer erwärmten Lösung von Thiobarnstoff aber leicht löslich ist; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich prismatische Krystalle des schon von Volhard<sup>2)</sup> und Baumann<sup>3)</sup> beschriebenen Hydrochlorids,  $\text{AgCl}_2\text{CSN}_2\text{H}_4$ , aus.

<sup>1)</sup> Zu derselben Reihe gehört auch das oxalsaure Salz  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{6CSN}_2\text{H}_4$ , welches von Claus beschrieben wurde (diese Berichte IX, 226).

<sup>2)</sup> Volhard, Journ. für prakt. Chem. [2], 9, 14.

<sup>3)</sup> Baumann, diese Berichte VIII, 26.

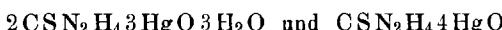
I. 0.5897 g gaben 0.2845 g Chlorsilber.  
 II. 0.4889 g gaben 0.2367 g Chlorsilber.

Berechnet für AgCl <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Gefunden	I.	II.	
Ag 36.56	36.31	—	pCt.	
Cl 12.01	—	11.97	»	

Die Verbindungen AgNO<sub>3</sub>3CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und AgCl<sub>2</sub>CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> können bei vorsichtigem Erwärmen ohne Veränderung geschmolzen werden, während der Körper AgNO<sub>3</sub>CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter denselben Bedingungen sich vollständig zersetzt. Ueberhaupt kann man bemerken, dass die Salze derjenigen zusammengesetzten Thioharnstoffbasen, welche zu den höheren Typen gehören, weit beständiger erscheinen, als die entsprechenden Salze niederer Typen.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass die Silberverbindung des Thioharnstoffs, wie sie von Reynolds beschrieben ist, ein (nicht ganz reines) Product von der Zusammensetzung AgNO<sub>3</sub>CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist.

Einer ähnlichen Veränderung müssen, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch die Formeln der Quecksilberverbindungen



unterzogen werden, welche von demselben Forscher bei Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf Thioharnstoff gefunden worden sind. Ich habe diese Körper nicht näher untersucht, doch unterliegt es nach den von mir vorgenommenen qualitativen Prüfungen keinem Zweifel, dass in ihnen Salpetersäure enthalten ist.

Es lässt sich jetzt die Frage stellen, ob in Wirklichkeit Verbindungen von Metalloxyden mit Thioharnstoff existiren. Die in der Literatur verzeichneten Thatsachen erlauben anzunehmen, dass die Körper ähnlicher Zusammensetzung, wenn sie auch existiren, sich doch grössttentheils als äusserst unbeständig erweisen. Auf ihrer leichten Zersetzbarkeit beruht die Ausscheidung der Elemente von Schwefelwasserstoff bei der Darstellung des Cyanamids durch Einwirkung von Silber- und Quecksilberoxyd auf Thioharnstoff. Nach der Ansicht von Drechsel<sup>1)</sup> könnte man hier im ersten Moment an die Bildung eines Metallsubstitutionsproductes des Thioharnstoffs denken, welches sich sogleich unter Bildung von Cyanamid oder Di-cyandiamidin und Schwefelmetall spaltet.

Wenigstens gelang es Drechsel, als er eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat auf Thioharnstoff einwirken liess, anfangs die Erscheinung eines weissen krystallinischen Niederschlags zu bemerken, welcher sich darauf sehr schnell veränderte unter Ausscheidung von Schwefelthallium.

<sup>1)</sup> Drechsel, Journ. für prakt. Chem. [2], 11, 299—300.

Die beständigsten von allen Verbindungen dieser Art sind die complexen Thioharnstoffbasen des Platins und des Palladiums, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak und Aetzalkalien auf die von mir<sup>1)</sup> erhaltenen Salze der allgemeinen Formel



bilden.

Diese Basen scheiden sich in der Kälte in der Form von gelben und orangefarbenen amorphen Niederschlägen aus. Beim Stehen oder noch leichter beim Erwärmen unterliegen sie einer weiteren Veränderung, wobei ihre Färbung dunkler wird. Die Palladiumbase zersetzt sich vollständig beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Schwefelpalladium, dagegen ist bei der entsprechenden Platinverbindung die Bildung des reinen Schwefelmetalls, sogar nach sehr andauerndem und energischem Kochen, nicht zu beobachten.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstitutes.

**632. Albert Busch und W. Koenigs: Notiz über eine Bildungsweise des  $\beta$ -Chlorchinaldins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen, welche eine ergiebige Darstellungsmethode des  $\gamma$ -Methylchinolins oder Lepidins anstrebten, studirten wir u. A. auch die Einwirkung des Butylchlorals auf Anilin, in der Hoffnung, auf diesem Wege vielleicht zu einem gechlorten Lepidin zu gelangen. Es zeigte sich aber auch in diesem Falle wieder die Tendenz zur Bildung eines  $\alpha$ -Methylchinolin- oder Chinaldinderivates. Statt des erwarteten gechlorten Lepidins erhielten wir das  $\beta$ -Chlorchinaldin, welches bereits von Magnanini<sup>2)</sup> aus Methylketol, Chloroform und Natriumalkobolat dargestellt worden ist.

Die Bildung des  $\beta$ -Chlorchinaldins aus Butylchloral und Anilin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

<sup>1)</sup> N. Kurnakow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 230 (1889),

<sup>2)</sup> Magnanini, diese Berichte XX, 2609.