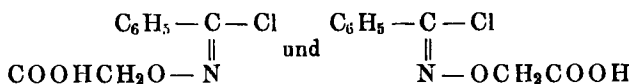


Dieses Isomere ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am besten kann es aus Eisessig in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Es ist ferner eine stärkere Säure als die leicht lösliche Form; denn aus einem Gemisch der alkalischen Lösungen beider wird bei fractionirtem Ansäuern stets zunächst die leicht lösliche, niedrig schmelzende Säure gefällt. Dass diese beiden »Modificationen« ebenfalls Stereoisomere sind entsprechend den Configurationen



ist zwar so gut wie sicher, soll indess durch eingehendere Untersuchung genau nachgewiesen werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums.

3. A. Bertram: Zur Kenntniss des Monophenylthioharnstoffs und der Imidocarbaminthiosäureester ¹⁾.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXXVIII.)

(Eingegangen am 15. December.)

Nachdem Claus 1874 die Eigenartigkeit der Reaction zwischen Thioharnstoff und Halogenalkylen erkannt hatte²⁾, wurde dieselbe besonders an disubstituirten Thioharnstoffen eingehend studirt, namentlich von Bernthsen, Will, Rathke, Bielschowsky, Reimarus, Evers, Förster³⁾. Ich habe zunächst unternommen einen einfach substituirten Thioharnstoff der Claus'schen Reaction zu unterwerfen und zwar den Monophenylthioharnstoff.

Man erhält Monophenylthioharnstoff leicht nach der von Clermont⁴⁾ angegebenen Methode. Es dürfen ziemlich concentrirte Lösungen des salzsauren Anilins und Rhodanammoniums angewendet werden, jedoch darf man mit der Concentration nicht zu weit

¹⁾ Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss. Berlin 1890.

²⁾ Claus, diese Berichte VII, 236; VIII, 41.

³⁾ Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XIV, 1485; XV, 338; XIV, 1774; XV, 1309; XIX, 1348; XX, 962; XXI, 1857; (ferner kürzlich von G. Noah diese Berichte XXIII.

⁴⁾ Clermont, diese Berichte IX 446.

gehen, weil sonst grössere Mengen von Diphenylthioharnstoff entstehen. Etwa das gleiche Gewicht Wasser wie die verwendeten Materialien anzuwenden, erwies sich als ein vortheilhaftes Verhältniss. Das Umkrystallisiren erfolgt zweckmässig aus kochendem Wasser, nachdem man das zerriebene Reactionsproduct mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Rhodanreaction ausgewaschen hat. Die Krystalle werden an der Luft getrocknet; beim Trocknen bei 100° bemerkt man Phenylsenfölgeruch und Gelbfärbung der Krystalle.

Einwirkung von Jodmethyl auf Monophenylthioharnstoff.

Werden je 1 Mol. gepulverter Monophenylthioharnstoff und Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt, so erstarrt das Gemenge nach wenigen Minuten unter freiwilliger bedeutender Temperaturerhöhung zu einem festen Krystallkuchen. Weiteres Erwärmen ist nicht zu empfehlen, ebensowenig wie Mässigung der lebhaften Reaction durch Abkühlen. Das Product ist schon in kaltem Wasser, meist bis auf einen kleinen Rest unveränderten Phenylthioharnstoffs, ziemlich leicht löslich.

Nahezu quantitativ verläuft die Reaction, wenn man dem Gemisch etwas Alkohol hinzufügt und die Reaction durch mässiges Erwärmen einleitet. Aus der zuerst entstehenden gelblich gefärbten Flüssigkeit scheiden sich bald farblose Krystalle aus. Aus der Mutterlauge kann durch Aether der grösste Theil des entstandenen Salzes ausgefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, leichter durch nochmaliges Auflösen in starkem (96 pCt.) Alkohol und Ausfällen mit Aether wird das Salz in guter Reinheit erhalten und zeigt dann den Schmelzpunkt 147°. — Die Analyse ergab, dass glatt 1 Mol. Jodmethyl zu 1 Mol. des Harnstoffs sich addirt hatte und zwar war das Jodhydrat einer Base entstanden, die, wie folgt. (nach der von Bernthsen vorgeschlagenen, von den übrigen oben genannten Chemikern¹⁾ gebrauchten Nomenclatur) als Imido-phenyl-carbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Man erhält die freie Base aus dem Jodhydrat am besten durch Mischen der wässrigen Lösung mit Natriumcarbonatlösung und sofortiges Ausschütteln mit Aether. Die ätherische Lösung der Base muss sorgfältig mit Wasser gewaschen werden, da Gegenwart von Carbonaten der Alkalien, ebenso der Alkalien selbst, baldige Zersetzung der Base herbeiführt. Eine geringe Zersetzung tritt auch bei Anwendung von Natriumcarbonat ein. — Beim langsamen Verdunsten

¹⁾ Nur G. Noah macht neuerdings eine Ausnahme, indem er den aus Diäthylthioharnstoff erhaltenen Basen die Namen der trisubstituirten Thioharnstoffe beilegt. Diese Berichte XXIII, 2195.

der ätherischen Lösung, am besten unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol, erhält man die Base in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen; ihr Schmelzpunkt ist 71° .

Herr Dr. Fock hatte die Güte dieselben krystallographischer Untersuchung zu unterziehen und theilte hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3649 : 1 : 0.8914.$$

$$\beta = 64^{\circ} 43'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P, \quad c = \{001\} 0P \quad \text{und} \quad o = \{\bar{1}11\} + P.$$

Farblose Krystalle von 5—6 mm Durchmesser, anscheinend Rhomboëder, indem die Flächen des Prismas und der Basis gleichmässig vorherrschen, während die Pyramide o nur selten und dann in ganz untergeordneter Ausbildung auftritt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$78^{\circ} 2'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$74^{\circ} 24'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	$54^{\circ} 11'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$81^{\circ} 42'$
$o : m = (\bar{1}11) : (110) =$	$66^{\circ} 50'$	$66^{\circ} 53'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Prisma m , minder vollkommen nach der Symmetrieebene, welche als Krystallfläche nicht beobachtet wurde.

Die Analyse der Base $C_8H_{10}N_2S$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.88	57.83 pCt.
H	6.21	6.03 „
N	17.08	16.87 „
S	—	19.27 „

Die Base ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol; wenig in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser und in Ligroin. In reinem Zustand ist sie völlig geruchlos und hält sich trocken bei Luft- und Lichtabschluss sehr gut.

Salze.

Das Jodhydrat, (Schmelzp. 147°) ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig und krystallisirt daraus in schönen farblosen Nadeln oder Prismen. In Wasser ist es schwerer löslich als das Bromhydrat; das Chlorhydrat ist das am leichtesten lösliche dieser drei Salze¹⁾.

¹⁾ Vergl. die Angaben über Löslichkeit einer verwandten Base: Diese Berichte XV, 343.

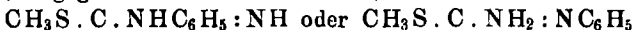
Mit Schwefelsäure wurden zwei Sulfate erhalten, $C_8H_{10}N_2S \cdot H_2SO_4$, welches saure Reaction zeigte, bei 171° unter Bräunung schmolz, und $2(C_8H_{10}N_2S), H_2SO_4$, von neutraler Reaction, ebenfalls bei 171° , jedoch zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend.

Man erhält alle diese Salze am leichtesten, wenn man die Base in Alkohol löst, concentrirte Säure zufügt und das Salz mittelst Aether ausfällt. So wurde ferner erhalten das Nitrat als weisses krystallinisches Pulver, bei 113° schmelzend, das Acetat vom Schmelzpt. 115° . Das Pikrat wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter, wässriger Pikrinsäurelösung erhalten; es bildet schöne rechteckige Blättchen von tiefgelber Farbe. Schmelzpt. 175° .

Das Platindoppelsalz $(C_8H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$ bildet einen krystallinischen, orangefarbigen Niederschlag, es schmilzt und zersetzt sich bei 184° .

Constitution der Base, $C_8H_{10}N_2S$.

Zum Nachweis der Constitution der Base wurde sie zunächst der trockenen Destillation unterworfen. Neben Methylmercaptan wurde hauptsächlich Anilin erhalten. Die Abspaltung von Mercaptan beweist, dass die Methylgruppe bei der Vereinigung des Jodmethyls mit dem Phenylthioharnstoff sich dem Schwefel angelagert haben musste; dagegen lässt sich ein Schluss, welche der beiden Formeln



der Base zukommt, nicht ziehen.

Das Verhalten der Base gegen Schwefelkohlenstoff gab ebenfalls keinen Aufschluss. Das Reactionsproduct enthielt nur Mercaptan, Anilin, Rhodanwasserstoff und Phenylsenföl; dagegen konnte Phenylthiocarbaminsäuremethylester¹⁾ oder Dithiocarbaminsäuremethylester nicht isolirt werden. Es gelang aber der Versuch, die Imidgruppe in der Verbindung durch Sauerstoff zu ersetzen, indem die Base der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (20 pCt.) bei 160° ausgesetzt wurde. Nach vierstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr hatte sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel gebildet, das sich in Alkohol leicht löste und aus der Lösung durch Wasser als dünne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $84-85^\circ$ ausgefällt werden konnte.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche auf die Formel C_8H_9NOS stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	57.49	57.61 pCt.
H	5.39	5.19 »
N	8.38	8.71 »

¹⁾ Will. Diese Berichte XV. 343.

Diese Verbindung ist der von Will¹⁾ bereits beschriebene Phenyl-carbaminthiosäuremethylester von der Constitution $\text{CH}_3\text{S.C.NHC}_6\text{H}_5:\text{O}$, dessen Entstehung den Beweis liefert, dass die Base die Constitution $\text{CH}_3\text{.S.C.NHC}_6\text{H}_5:\text{NH}$ hatte und demnach, wie schon gesagt, als Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Es wurde sodann untersucht, wie diese neue Base sich bei Behandlung mit Jodmethyl verhält.

Es findet Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ statt und zwar ausschliesslich im Verhältniss je eines Moleküls.

Nachdem anfangs mässig erwärmt worden, entsteht in lebhafter Reaction ein Additionsproduct $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}$, wiederum das Jodhydrat einer neuen Base. Man erhält das Salz am besten rein, wenn man bei der Darstellung etwas absoluten Alkohol zufügt und später durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Aether das Salz aus der Lösung fällt. Aus Wasser ist es schwerer krystallisirt zu erhalten. Die Laugen werden eingedampft und zur Herstellung der freien Base benutzt. Die Analyse des Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	35.07	35.49	— pCt.
H	4.22	4.69	— »
N	9.09	9.12	— »
J	41.23	40.93	41.04 »

Durch Ausfällen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether wird daraus die Base $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ gewonnen, die nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gelblich gefärbtes Oel zurückbleibt; sie erstarrt bei 0° noch nicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	59.61	60.00 pCt.
H	6.68	6.67 »
N	15.88	15.55 »

Die Eigenschaften dieser Base sind, mit Ausnahme des Aggregatzustandes, denen der erstbeschriebenen ganz analog; auch diese zeigt vollkommen rein, keinen Mercaptangeruch.

Von den Salzen ist das Jodid bereits erwähnt; es schmilzt bei 184° .

Das Pikrat bildet kleine Prismen; es zeigt etwas hellere Farbe als das der Base $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$; ebenso zeigt das Platindoppelsalz hellere Farbe, als das der vorigen homologen Base. Eine Platinbe-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

stimmung desselben ergab $Pt = 25.51$ pCt. Für $(C_9H_{12}N_2S)_2PtCl_6$ berechnet sich $Pt = 25.32$ pCt. Sulfate und Acetat wurden kry-
stallisirt nicht erhalten.

Die Constitution der Base $C_9H_{12}N_2S$ konnte entweder $CH_3S \cdot C \cdot NCH_3C_6H_5 : NH$ oder $CH_3S \cdot C \cdot NHC_6H_5 : NCH_3$ sein.

Das Verhalten derselben gegen Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur ergab auch hier kein befriedigendes Resultat. Neben Rhodanwasserstoff, Mercaptan, Phenylsenföhl wurde aus dem schmierig-
harzigen Reactionsproduct nur eine ganz geringe Menge eines bei 84° schmelzenden Körpers erhalten.

Dagegen lieferte dreistündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (20 pCt.) auf $160-170^\circ$ ein gelblich gefärbtes, beim Abkühlen erstarrendes Oel; nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolzen die erhaltenen dünnen Blättchen bei 54° . Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab $C = 59.31$, $H = 6.24$ pCt.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_9H_{11}NOS$, für welche sich $C = 59.67$, $H = 6.08$ pCt. berechnen.

Hierdurch erwies sich diese Verbindung als das höhere Homologe des oben genannten Phenylcarbaminthiomethyls und zwar als Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester, $CH_3S \cdot C \cdot NCH_3C_6H_5 : O$, dessen Entstehung beweist, dass der angewendeten Base $C_9H_{12}N_2S$ die Constitution $CH_3S \cdot C \cdot N \cdot CH_3C_6H_5 : NH$ zukommt und dieselbe somit als Imidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Jodmethyl hatte demnach auf die Base $CH_3S \cdot C \cdot NHC_6H_5 : NH$ so eingewirkt, dass das in der Amidstellung befindliche Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt wurde.

Auch das letzte in der Imidstellung befindliche Wasserstoffatom konnte schliesslich direct durch Behandeln der letzterhaltenen Base mit Jodmethyl durch die Methylgruppe substituirt werden und der Methylimido-methylphenylcarbaminthiosäuremethylester, $C_{10}H_{14}N_2S$, hergestellt werden.

Wurde die Base $C_9H_{12}N_2S$ in Gegenwart von 96 procentigem Alkohol mit Jodmethyl am Rückflusskühler erwärmt, so wurde nur Methylalkohol und das Jodhydrat der angewendeten Base gebildet. Dagegen wirkte Jodmethyl substituierend auf die Base ein, wenn beide Bestandtheile sorgfältig getrocknet wurden und ohne Zusatz aufeinander einwirkten. Die Gewinnung des reinen Jodhydrates, sowie der dritten neuen Base erfolgte in gleicher Weise wie bei den vorigen; ebenso die des Pikrates und Platindoppelsalzes. Acetat und Sulfate wurden gleichfalls nicht kry-
stallisirt erhalten.

Weder tritt bei der Herstellung dieser Base Mercaptangeruch auf, noch erleidet sie bei längerem Aufbewahren eine Veränderung, sie lässt sich sogar bei etwa 265° unter gewöhnlichem Luftdruck destilliren, wobei nur ein kleiner Zersetzung erleidet; sie reagirt stark alkalisch.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden					
	für $C_{10}H_{14}N_2S$	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	61.86	61.07	61.14	61.33	—	—	pCt.
H	7.22	7.27	7.19	7.36	—	—	»
N	14.43	—	—	—	14.78	—	»
S	16.49	—	—	—	—	16.88 ¹⁾	»

Salze dieser Base.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{14}N_2SHJ$, schmilzt bei ca. 184°. Es ist noch viel leichter löslich als die Jodhydrate der vorigen Basen²⁾.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
J	39.45	39.44 pCt.

Das Pikrat, von citronengelber Farbe, schmilzt bei 126°.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei ca. 174° unter Zersetzung.

Constitution der Base $C_{10}H_{14}N_2S$.

Aus $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NH$ entstanden, konnte die Base nur die Constitution $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NCH_3$ haben, was durch das Verhalten derselben gegen Schwefelkohlenstoff und verdünnte Schwefelsäure bei hoher Temperatur bestätigt wurde.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160° lieferte die Base neben wenig Mercaptan ein dunkelgefärbtes Product, aus welchem, nach Entfernung des Methylsenföls mittelst Wasserdampf, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol nahezu farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88° erhalten wurden, deren Analyse ergab, dass ihnen die Zusammensetzung $C_9H_{11}NS_2$ zukommt.

	Gefunden	Berechnet
C	53.82	54.82 pCt.
H	5.73	5.58 »
N	7.40	7.11 »
S	32.16	32.49 »

¹⁾ Schwefelbestimmung nach Carius. Vergl. Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl. Bd. II S. 86.

²⁾ Ferner zeigte es sich, dass mit den eintretenden Methylgruppen die Schmelzpunkte der Salze niedriger wurden und die Farbe der Pikrate und Platindoppelsalze stufenweis heller wurde.

Die Constitution derselben ist $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NCH}_3 \text{C}_6\text{H}_5 : \text{S}$, demnach Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester, das nächst höhere Homologe des von Will dargestellten Methyläthers der Phenyl-dithiocarbaminsäure, welchem es sich in seinen Reactionen entsprechend verhält. Der Schmelzpunkt liegt dem nahe, welchen das aus der Base $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ mit Schwefelkohlenstoff erhaltene, wohl weniger reine Product zeigte (84°), mit welchem es identisch sein muss, da aus $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} + \text{CS}_2$ ebenfalls nur $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}_2$ entstehen kann, neben CSNH .

Erhitzen der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° lieferte ebenso wie oben die Base $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ den Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}$, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 54° .

Imidophenylcarbaminthioäthyl, Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl und Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

In derselben Weise wie mit Jodmethyl wurden aus dem Monophenylthioharnstoff die entsprechenden Jodäthyladditionsproducte und Basen dargestellt. Die Reaction verläuft mit Jodäthyl bedeutend träger, als mit Jodmethyl und man muss $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbade erhitzen. Die Ausbeute ist auch hier befriedigend. Die Salze der entstehenden Basen sind wesentlich leichter in Wasser löslich, als die Methylverbindungen, ebenso in Alkohol und einem Gemisch von Alkohol mit Aether, so dass sie durch Aether aus der alkoholischen Lösung nicht ausgefällt werden können. Die Gewinnung der Additionsproducte und die Darstellung der Basen weicht von der der Methylverbindungen nicht ab, so dass ich darauf verweisen kann.

Addition von Jodäthyl zu Monophenylthioharnstoff.

Analyse des Jodhydrates $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SJ}$.

	Gefunden	Berechnet
J	41.42	41.23 pCt.

Schmelzpunkt 103° .

Die Base $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, spaltet aber durch Alkalien, auch deren Carbonate, leicht Mercaptan ab.

Analyse.

	Gefunden	Berechnet
N	15.84	15.55 pCt.

Die Constitution ist $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 : \text{NH}$; ihr Name
Imidophenylcarbaminthioäthyl.

Salze.

Das Pikrat kann aus verdünntem Alkohol gut krystallisirt erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt bei 196° .

Das Platindoppelsalz $2(C_9H_{12}N_2S)H_2PtCl_6$ ist in Wasser wenig löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.30	25.52 pCt.

Die Vereinigung dieser Base $C_9H_{12}N_2S$ mit Jodäthyl erfolgte, ohne dass eine Reaction sichtbar wurde. Das Jodhydrat, $C_{11}H_{16}N_2SHJ$, wurde aus Benzol krystallisirt erhalten.

	Gefunden	Berechnet
J	37.34	37.80 pCt.

Das Pikrat $(C_{11}H_{16}N_2S)C_6H_5(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 170° .

	Gefunden	Berechnet
C	46.68	46.44 pCt.
H	4.47	4.37 »

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{36}N_4S_2PtCl_6$
Pt	23.78	23.79 pCt.

Nach Analogie mit der Methylverbindung ist die Constitution der Base $C_2H_5S.C.NC_2H_5C_6H_5:NH$, ihr Name:

Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

Die Darstellung des

Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyls,

$C_2H_5S.C.NC_2H_5C_6H_5:NC_2H_5$,

bot dieselben Schwierigkeiten wie die der entsprechenden Verbindung in der Methylreihe. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint eine Einwirkung des Jodäthyls auf die Base $C_{11}H_{16}N_2S$ nicht stattzufinden. Unter Zusatz von Alkohol, wirkte Jodäthyl nicht substituierend ein; dagegen fand Einwirkung statt, wenn nach sorgfältigstem Trocknen das Gemenge der Base mit Jodäthyl etwa eine halbe Stunde auf dem Dampfbade erwärmt wurde.

Aus dem wasserlöslichen Theil wurde die Base $C_{13}H_{20}N_2S$ gewonnen.

	Gefunden	Berechnet
C	66.04	66.10 pCt.
H	8.94	8.47 »
N	11.92	11.87 »

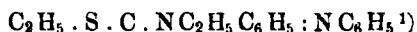
Die Base liess sich fast unzersetzt bei ca. 273° destilliren, sie ist fast geruchlos, von gelblicher Farbe.

Das Pikrat schmilzt bei ca. 96° .

Des Platindoppelsalz, bei 135° schmelzend, zersetzte sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.11	22.28 pCt.

Da sich



aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{HC}_6\text{H}_5 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5^2)$ ohne Schwierigkeit in alkoholischer Lösung darstellen lässt, so darf aus den in der Methyl- und Aethylreihe erhaltenen Resultaten geschlossen werden, dass sich in diesen Estern der Imidwasserstoff schwieriger substituiren lässt, als der Amidwasserstoff.

Verhalten trisubstituierter Thioharnstoffe gegen Halogenalkyle.

Grodzki³⁾ beschreibt als Tetraäthylthioharnstoff einen Körper, den er aus Triäthylthioharnstoff und Aethyljodid dargestellt hatte. Eine seiner Arbeit angefügte Notiz weist darauf hin, dass der erhaltene Körper seinen Eigenschaften nach wahrscheinlich in die Reihe der Imidocarbaminthiosäureester gehöre. In einigen unserer neuesten Lehr- und Handbücher findet sich dennoch als Tetraäthylthioharnstoff die von Grodzki dargestellte Verbindung aufgeführt. Durch nachfolgenden Versuch sollte bewiesen werden, dass auch trisubstituierte Thioharnstoffe mit Jodalkylen analoge Verbindungen liefern, wie mono- und di-substituierte, und nicht Tetraalkylthioharnstoffe.

Zum Versuch wählte ich den von Gebhard⁴⁾ beschriebenen Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff, da es vorauszusehen war, dass dieser mit Jodmethyl: $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ liefern würde, woraus dann durch Schwefelkohlenstoff, $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{S}$, erhalten werden konnte, derselbe Ester, der aus $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ erhalten wurde. Dadurch war dann die Analogie der Constitution der Phenylverbindung mit der Methylverbindung unzweifelhaft erwiesen.

Die Reaction zwischen Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff und Jodmethyl tritt freiwillig nach kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur ein und macht das Gemisch zu einem harten Krystallbrei erstarren, der selbst in heissem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich ist. In der wässerigen Lösung des entstandenen Additionsproductes konnte das Jod durch Silbernitrat direct bestimmt werden.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}$
J	33.39	33.07 pCt.

Aus der Lösung dieses Jodhydrates in salzsäurehaltigem Wasser wurde durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether die freie Base, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, Phenylimidomethylphenylcarb-

¹⁾ Rathke, diese Berichte XIV, 1774.

²⁾ Bernthsen und Friese, diese Berichte XV, 567.

³⁾ Grodzki, diese Berichte XIV, 2757.

⁴⁾ Gebhard, diese Berichte XVII, 2089.

aminthiomethyl, $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_5 : \text{NC}_6\text{H}_5$, als schwach gelbliches Oel gewonnen, das nur schwachen Geruch zeigte und sich fast unzersetzt bei einer 300° übersteigenden Temperatur destilliren liess. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$
N	11.32	10.94 pCt.

Wurde diese Base mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 160° erhitzt, so konnten aus dem Reactionsproduct feine, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88° erhalten werden. Durch die Analyse wurde bestätigt, dass diese der erwartete Methylphenyl-dithiocarbaminsäuremethylester (vergl. S. 55) waren.

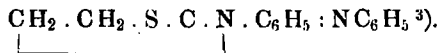
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}_2$
C	54.53	54.82 pCt.
H	5.79	5.58 »

Ein solches Derivat hätte aus einem Tetraalkylthioharnstoff nicht entstehen können und ergibt sich daraus, dass die von Grodzki hergestellte Verbindung nicht als Tetraäthylthioharnstoff, sondern als Aethylimidodiäthylcarbaminthioäthyl zu bezeichnen ist¹⁾.

Völlig substituirte Thioharnstoffe können nur auf anderem, von dem obigen verschiedenen Wege dargestellt werden. So erhielt Bernthsen²⁾ den Tetraphenylthioharnstoff aus Tetraphenylguanidin durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Monophenylthioharnstoff.

Moleculare Mengen Diphenylthioharnstoff und Aethylenbromid vereinigen sich, mit einander erwärmt, unter Bromwasserstoffabspaltung zu dem Bromhydrat einer Base von der Constitution



Es durfte erwartet werden, dass andere Thioharnstoffe Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung liefern würden; doch nur disubstituirte Thioharnstoffe entsprachen dieser Erwartung. — Der nichtsubstituirte Thioharnstoff lieferte mit Aethylenbromid ein von jenen »Hydrosulphydantoinen« wesentlich verschiedenes Product⁴⁾,



indem die Reaction in ähnlichem Sinne verlief, wie die zwischen Thioharnstoffen und Alkylhaloïden.

1) Vergl. Fussnote Seite 49.

2) Bernthsen, diese Berichte XV, 1530.

3) Will, diese Berichte XIV, 1490.

4) Andreasch, Wiener Sitzungsber. d. Ak. 1883, 452.

Gegen Monophenylthioharnstoff verhält sich Aethylenbromid ebenso, wie gegen den nichtsubstituirtten Thioharnstoff, und in keiner Weise gelang es, auf directem Wege ein dem Diphenylhydrosulfhydantoin entsprechendes Derivat zu erzeugen.

Wurden Monophenylthioharnstoff und Aethylenbromid in Mengen von je einem Molekül am Rückflusskühler erwärmt, so liess die bald eintretende Reaction die Hälfte des Aethylenbromids unangegriffen; eine Bromwasserstoffentwicklung fand auch bei wesentlicher Steigerung der Temperatur nicht statt. Das Product war ein nur wenig gebräuntes Salz, aus dessen wässriger Lösung durch Natriumcarbonat die Base in weissen Flocken ausgefällt wurde. Die Analyse derselben ergab, dass eine Vereinigung nicht gleicher Moleküle, sondern von je zwei Molekülen des Harnstoffs mit einem Molekül Aethylenbromid stattgefunden hatte.

	Gefunden
C	57.46 pCt.
H	5.73 »

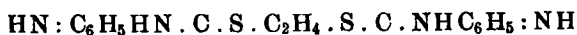
Dieselbe Base wurde erhalten, wenn der im genannten Verhältniss hergestellten Mischung der Componenten etwas Alkohol zugesetzt wurde. Selbst aus der im Sieden erhaltenen Lösung scheidet sich das Bromhydrat der neuen Base theilweise aus.

Die Base, durch Natriumcarbonat ausgeschieden, wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und ergab dann bei der Analyse folgende Werthe:

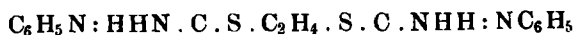
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S_2$
C	57.42	58.18 pCt.
H	5.48	5.46 »
N	17.08	16.97 »
S	19.18	19.39 »

Die Base ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt nahe 139° . Schon bei dieser Temperatur, schneller bei höherer zersetzt sie sich unter Abspaltung von Aethylenmercaptan, woraus sich ergibt, dass auch sie als ein Imidocarbaminthiosäureester zu betrachten ist und nicht als ein Aethylthioharnstoff. Unentschieden blieb noch, welche der beiden Amidgruppen des Phenylthioharnstoffs die Imidgruppe des Esters gebildet hatte.

Mehrere zur Beantwortung dieser Frage angestellte Versuche (Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von verdünnter Schwefelsäure bei hoher Temperatur) führten nicht zu dem gewünschten Resultat; es blieb unentschieden, ob der Base die Formel



oder



zukommt, oder gar, ob ein Gemenge beider vorlag. Für letzteres spricht, dass bei wiederholter Darstellung der Base die erhaltenen Mengen nicht constant den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Durch fractionirtes Umkrystallisiren konnten indess zwei Producte von verschiedenem Schmelzpunkt nicht gewonnen werden.

Die Analysen der Salze beweisen auch nur, dass der Base die angegebene Bruttoformel zukommt, entscheiden aber nicht die Constitutionsfrage. — Die experimentelle Untersuchung dieses Gegenstandes musste leider abgebrochen werden. Erwägt man, dass die Addition von Jodmethyl zu Phenylthioharnstoff in der Weise erfolgt, dass die Phenylgruppe in der Amidstellung verbleibt, so dürfte die Annahme berechtigt sein, dass bei der ganz ebenso verlaufenden Addition des Aethylbromids dieses ebenfalls geschieht. Die erhaltene Base wäre daher als

Imidophenylcarbaminthiosäureäthylenester¹⁾

zu bezeichnen.

Salze dieser Base (Schmp. 139°):

Das Bromid, feine Nadeln, leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 214°.

Das Chlorid, dem Bromid ganz ähnlich, schmilzt bei 218°.

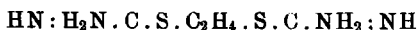
Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₂₀ S ₂ N ₄ Cl ₂
Cl	17.96	17.62 pCt.

Das Platindoppelsalz, C₁₆H₂₀N₄S₂PtCl₆, von hellrothbrauner Farbe, schmilzt, sich unter Aufschäumen zersetzend, bei etwa 150°. Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz verwendet.

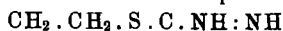
	Gefunden	Berechnet
Pt	26.52	26.55 pCt.

¹⁾ Diese Benennung schliesst sich an die von Andreasch gewählte an, welcher



als Imidocarbaminthiosäureäthylenester bezeichnete.

Zu bemerken ist, dass W. Will den Namen Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylenester für die Verbindung $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ verwendet, welche er auch Diphenylhydrosulphydantoin nennt. (Beilstein [II. Aufl., 2, 283 und 292] nennt sie Aethylthiocarbanilid.) Andreasch gebraucht nur diese Benennung für die letzte Formel und dementsprechend für



nur Hydrosulphydantoin. Gabriel wiederum nennt letzteres Aethylenpseudothioharnstoff oder nach der Nomenclatur von Hantzsch μ -Imidothiazolidin. (Diese Berichte XXII, 1142.)

Das Pikrat, $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2 C_6H_2OH(NO_2)_3$, bildet sich als krystallinische Fällung beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten; es schmilzt bei 196° .

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	42.43	42.64 pCt.
H	3.47	3.05 »

Einwirkung von Brom auf Imidophenylcarbaminthiomethyl.
Dibromphenylharnstoff und Tribromphenylharnstoff.

Unter den Derivaten, welche durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Thioharnstoffe entstehen, war bisher nur der Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester auf sein Verhalten gegen Halogene geprüft worden. Rathke¹⁾ fand, dass dieser Ester gespalten, die Mercaptangruppe oxydirt und ausserdem ein Körper gebildet wurde, welchem er die Constitution $Cl.C.NHC_6H_5:N C_6H_5$ zuschrieb. Diese auffallend erscheinende Reaction war Veranlassung, die Einwirkung eines Halogens auf einen zweiten jener Ester zu untersuchen. Wurde die Lösung des oben (Seite 49) beschriebenen Imidophenylcarbaminthiosäuremethylesters in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Bromwasser versetzt, so entstand sofort ein flockiger, röthlich-weisser Niederschlag; es wurde daher mit dem Zusatz von Bromwasser so lange fortgefahren, wie noch eine Ausscheidung erfolgte und bis die Färbung des Broms längere Zeit bestehen blieb. Die stark saure Flüssigkeit wurde dann von dem Niederschlage getrennt, durch Kalilauge neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstande zog heisser 96 procentiger Alkohol eine Substanz aus, die sich beim Erkalten als lange, sehr dünne, farblose Fasern wieder ausschied. Durch die Analyse wurde sie als das Kaliumsalz der Methylsulfonsäure erkannt.

Gefunden	Ber. für $CH_3 KSO_3$
K 29.24	29.10 pCt.

Demnach war auch hier die Mercaptangruppe abgespalten und zu Sulfonsäure oxydirt worden.

Der erhaltene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge verschiedener Körper, indem er Fractionen von verschiedener Löslichkeit in Alkohol und von verschiedenen Schmelzpunkten lieferte.

Zur Erzielung, wenn möglich, eines einheitlicheren Productes wurde in die im Sieden erhaltene, wenig verdünnte Lösung der Base Brom in Dampfform eingeleitet, bis es nicht mehr absorhirt wurde. An der Mündung des Kölbchens, aus welchem der Dampf der siedenden

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1779.

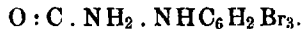
den Lösung ausströmte, setzten sich bei dieser Operation lange, dünne Nadeln an. Das Reactionsproduct, eine braune, weiche Masse, wurde daher zunächst im Wasserdampfstrom von dem flüchtigen Theil befreit. Dieser setzte sich bereits im Kühlrohr fast vollständig ab; getrocknet, zeigten die Nadeln den Schmelzpunkt 121° (Theil a). Der Rückstand im Kölbchen konnte durch Behandeln mit Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol und fractionirtes Ausfällen aus der alkoholischen Lösung in vier weitere Fractionen zerlegt werden, welche die Schmelzpunkte $125-150^{\circ}$ (b), 270° (c), 200° (d), $180-190^{\circ}$ (e) zeigten. Sämmtliche Theile erwiesen sich als schwefelfrei und stark bromhaltig. Das Brom konnte durch Silbernitrat erst nach Zerstörung der Substanz mittelst Salpetersäure nachgewiesen werden.

Theil a erwies sich durch die Analyse als *s*-Tribromanilin (NH_2 in 1, Br in 2, 4, 6).

	Gefunden im Mittel	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3\text{N}$
C	21.62	21.82 pCt.
H	1.38	1.21 >
N	4.68	4.24 >
Br	72.29	72.73 >

Theil b und e erwiesen sich als Gemische der Fractionen c und d.

Theil c. Die gefundenen Werthe ergaben zusammen weniger als 100 pCt.; das Fehlende konnte nur Sauerstoff sein. Der Körper wurde als Tribrommonophenylharnstoff erkannt,



	Gefunden					Mittel	Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.		
C	22.72	—	—	—	—	22.72	22.52 pCt.
H	1.49	—	—	—	—	1.49	1.34 >
N	—	7.73	7.72	—	—	7.73	7.51 >
Br	—	—	—	63.73	63.78	63.75	64.34 >

Theil d war Dibrommonophenylharnstoff,



	Gefunden	Berechnet
C	28.75	28.57 pCt.
H	2.16	2.04 >
N	9.75	9.52 >
Br	54.39	54.42 >

Es erklärt sich die Einwirkung des Broms in folgender Weise:

Unter Mitwirkung von Wasser wird der Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester in Mercaptan und Phenylharnstoff

zerlegt; ersteres wird zu Methylsulfonsäure oxydirt und gleichzeitig werden zwei Wasserstoffatome in der Phenylgruppe des Harnstoffs durch Brom ersetzt. Bei längerer Einwirkung des Broms wird noch ein drittes Wasserstoffatom substituiert und schliesslich wird, besonders bei Siedetemperatur, der Tribromphenylharnstoff zersetzt unter Abspaltung von Tribromanilin.

Die Constitution der beiden bromirten Harnstoffe ergibt sich aus der des abgespaltenen Tribromanilins. $\text{NH}_2\text{CONH C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ hat seine beiden Bromatome in 2 u. 4 (NH in 1), $\text{NH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ seine drei in 2, 4, 6.

Diese bromirten Phenylharnstoffe mussten sich, wie nach der Entstehungsweise bei obiger Reaction anzunehmen war, auch direct aus dem Phenylharnstoff erhalten lassen. Durch den Versuch wurde dies bestätigt und zwar erhält man, wenn man zu der in lebhaftem Sieden erhaltenen wässerigen Lösung dieses Harnstoffs nach und nach vier Atome Brom (als Bromwasser) hinzufügt, fast vollkommen reinen Dibromphenylharnstoff vom Schmp. 201° . Durch längere Einwirkung von Brom auf diesen, auch in der Kälte, entsteht der Tribromphenylharnstoff, dessen Schmp. über 270° liegt. Beide sind bei höherer Temperatur flüchtig und destilliren fast unzersetzt.

Aus dem Imidophenylcarbaminthiomethyl wird ebenfalls reiner Dibromphenylharnstoff gewonnen, wenn der siedenden Lösung nur wenig Bromwasser zugesetzt wird. Die kalte Lösung der Base lieferte dagegen hauptsächlich Tribromphenylharnstoff, wie die Analyse eines so gewonnenen Präparates ergab.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_3\text{O}$
C	22.44	22.52 pCt.
H	1.35	1.34 »

Ein Zwischenproduct war in keinem der beschriebenen Versuche entstanden; bereits nach Zusatz geringer Mengen Brom erwies sich der entstandene Niederschlag als ein bromirter Phenylharnstoff.

Nachweis von Methylmercaptan.

Zum Nachweis von Methylmercaptan hatte ich das bei Zersetzung der Imidocarbaminthiosäureester entstehende Gas in Alkohol geleitet, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendirt war und hatte so ein Gemenge von Quecksilbermethylmercaptid mit Quecksilberoxyd erhalten. Das Mercaptid durch Auflösen in heissem Alkohol von dem Oxyde zu trennen, war schwierig, da sich selbst in siedendem, absolutem Alkohol nur sehr geringe Mengen davon auflösen.

Obermeyer, der das Quecksilbermethylmercaptid zuerst rein darstellte¹⁾, bemerkt, dass auch die andern gebräuchlichen Lösungsmittel sich ebenso verhalten.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Mercaptid zersetzt, indem die Hälfte des Mercaptans frei wird und unlösliches CH_3SHgCl entsteht und hätte auf diesem Wege das Mercaptan bestimmt werden können. — Ein besseres Ergebniss war von der Einwirkung von Essigsäure zu erwarten, die das Oxyd lösen konnte, während das Mercaptid unverändert blieb. Das Gemisch ging indessen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure leicht und vollständig in Lösung; ein Freiwerden von Mercaptan fand dabei nicht statt.

Die Vermuthung, dass sich eine Doppelverbindung von Quecksilbermethylmercaptid und Quecksilberacetat gebildet hatte, wurde durch folgenden Versuch als richtig erwiesen.

Nach dem von Clason²⁾ angegebenen Verfahren wurde zunächst reines Quecksilbermethylmercaptid dargestellt. Von diesem wurden 2.94 g (1 Mol.) mit 2.16 g Quecksilberoxyd (1 Mol.) gemischt und mit verdünnter Essigsäure übergossen. Das Oxyd und ein Theil des Mercaptides löste sich, der Rest blieb auch beim Erwärmen der Mischung unverändert. Als darauf nochmals 2.16 g Oxyd hinzugefügt wurden, löste sich mit diesem das noch vorhandene Mercaptid. Die entstandene Lösung konnte durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und ebenso konnten die sich ausscheidenden, farblosen, durchsichtigen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Dagegen fand Zersetzung statt, wenn die alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt wird. Desgleichen werden die trocknen Krystalle schon bei 100° allmählich zersetzt.

Die Analyse bestätigte, dass eine Vereinigung von 1 Molekül Quecksilbermethylmercaptid mit 2 Mol. Quecksilberacetat stattgefunden hatte.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Hg}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Hg	63.87	64.24	64.52 pCt.

Zum Nachweis der in dem oben genannten Gemisch vorhandenen Menge Mercaptan war dieses Ergebniss noch nicht brauchbar und wurde daher die Einwirkung von Reagentien auf die Doppelverbindung untersucht. Salzsäure bewirkte Ausscheidung eines weissen Niederschlages; ebenso Quecksilberchlorid. Die Analyse des durch letzteres erhaltenen Körpers zeigte, dass dieselbe Verbindung entstanden war,

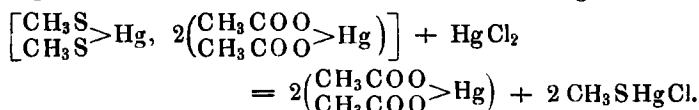
¹⁾ Obermeyer, diese Berichte XX, 2918.

²⁾ Clason, diese Berichte XX, 3410.

wie man sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Quecksilberchlorid auf Quecksilbermethylmercaptid, oder von Quecksilberchlorid auf Mercaptan erhält, nämlich CH_3SHgCl ,

Gefunden	Ber. für CH_3SHgCl
Hg 71.35	70.79 pCt.

Diese Umsetzung, durch welche wegen der Schwerlöslichkeit letzterer Verbindung annähernd alles Mercaptan in Form eines Niederschlages erhalten wird, lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Die Menge des gewonnenen Mercaptans konnte nunmehr ermittelt werden, indem die durch Essigsäure erzielte Lösung, welche neben der neuen Verbindung noch überschüssiges Quecksilberacetat enthielt, mit Quecksilberchlorid versetzt wurde. Aus dem Gewicht des ausfallenden CH_3SHgCl ergibt sich die Menge des Mercaptans.

Zur Bestimmung von Mercaptan dürfte indess der bekannte einfachere Weg zu empfehlen sein, das Gas in Quecksilbercyanidlösung oder Bleiacetatlösung zu leiten; schwer lösliches Quecksilbermercaptid bez. Bleimercaptid fällt dann aus. Der obige Weg wäre nur zu empfehlen, falls ein Gemenge eines Mercaptids mit Quecksilberoxyd vorliegt, in welchem die Menge des Mercaptans ermittelt werden soll.

4. J. Lewkowitsch: Zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obermüller's Mittheilung über den in der Ueberschrift ange deuteten Gegenstand (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1891 p. 143) veranlasst mich aus einer demnächst zu publicirenden Abhandlung technologischen Inhaltes meine schon vor längerer Zeit ausgearbeiteten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins anzuführen. Es lag nahe, die bei der Analyse der Fette gebräuchlichen Methoden anzuwenden, indem man einerseits die Alkoholnatur des Cholesterins berücksichtigt, andererseits der durch die Existenz des Cholesterindibromids (Wislicenus, Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. 146, p. 178) angezeigten Aufnahmefähigkeit für Brom (also auch Jod) Rechnung trägt.