

Dass wirklich Dehydrocholsäure und kein Isomeres vorliegt, wurde am Schmelzpunkt und daran erkannt, dass sie sich beim Kochen mit Alkohol sofort wieder theilweise in ihren Ester verwandelte.

Königsberg. Pharmacologisches Institut der Universität.

122. Christian Götting: Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether der Paraoxybenzoësäure und einen bisher nicht bekannten Dichlorhydrinester dieser Säure.

(Eingegangen am 2. März.)

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Paraoxybenzoësäure in Glycerin entstehen zusammengesetzte Aether, deren Mengenverhältniss von der Concentration der Lösung und namentlich von der Temperatur abhängig ist.

Von diesen Producten habe ich bisher einen Paraoxybenzoësäuredichlorhydrinester, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO \end{matrix} . OC_3H_5Cl_2$, rein dargestellt und untersucht, wie sich aus nachstehend beschriebenen Versuchen ergibt.

a) Bei längerer Einwirkung von Salzsäuregas auf eine mässig concentrirte im Kochsalzbade über $100^{\circ} C$ erhitzte Lösung der Paraoxybenzoësäure in Glycerin schied sich auf Zusatz von Wasser eine sehr dickflüssige ölartige Substanz ab, aus welcher nach längerem Stehen ein fester Körper krystallisirte.

b) Durch gleiche Behandlung einer bei $75^{\circ} C$. vollständig gesättigten Lösung entstand bei einer Einwirkungstemperatur von 70 bis 75° ohne Zusatz von Wasser eine ölige Materie in weit grösserer Menge als bei dem ad a angegebenen Versuche, welche sich auf Zusatz von Wasser vermehrte und in kurzer Zeit erstarrte.

Nachdem die aus beiden Experimenten hervorgegangenen Körper abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt waren, wurde deren Identität durch die Schmelzpunktbestimmung nachgewiesen.

Die Untersuchung der Substanz ergab folgende Resultate:

Der Schmelzpunkt lag zwischen 74 und $76^{\circ} C$. — Die Verbrennung, welche mit vorgelegtem Silber vorgenommen wurde, und die nach der Methode von Carius ausgeführte Chlorbestimmung er-

gaben nachstehende Werthe, welche sich mit den für die oben angenommene Formel berechneten decken.

	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_3H_5Cl_2 \end{matrix}$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C	120	48.31	48.32	48.20 pCt.
H	10	4.01	4.26	4.24 „
Cl	70.74	28.48	27.74	— „
O	48	19.21	—	— „
	248.74	100.00		

Zur Bestätigung dieser Formel wurde der Ester mit Alkalien verseift. Hierbei entstand ein chloroformähnlich riechender Körper, welcher sich als Epichlorhydrin erwies, woraus folgt, dass der hier in Rede stehende zusammengesetzte Aether ein Dichlorhydrinester ist, während diese Erscheinung keinen Rückschluss hinsichtlich der Frage zulässt, ob ein Ester des α -Dichlorhydrins oder ein solcher des β -Dichlorhydrins vorliegt, weil das Epichlorhydrin hier als secundäres Product auftritt, welches sich sowohl aus dem α -Dichlorhydrin als auch aus dem β -Dichlorhydrin bei Gegenwart von Alkalien bildet. — Dagegen weist die Thatsache, dass die betreffende Verbindung sich bei 75° in weit grösserer Menge bildet als bei einer über 100° C. liegenden Temperatur, darauf hin, dass hier ein Aether des β -Dichlorhydrins entstand, insofern sich diese Verbindung, aus welcher die Entstehung des Esters durch Einwirkung auf Salicylsäurechlorid oder Salicylsäure erklärt werden kann, hauptsächlich bei Temperaturen unter 100° C. bildet, während bei stärkerer Erwärmung fast ausschliesslich α -Dichlorhydrin erhalten wird.

Hiernach dürfte diesem Paraoxybenzoësäureester die Constitutionsformel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ zukommen.

Ich unterlasse jedoch nicht zu erwähnen, dass bei Behandlung des Verseifungsrückstandes mit Salzsäure nicht, wie man a priori annehmen müsste, reine Paraoxybenzoësäure, sondern ein fester, sauer reagirender gemischter Körper entstand, dessen Zusammensetzung und Schmelzpunkt bei jedesmaliger Erzeugung verschieden waren und sich auch durch Umkrystallisiren änderten, wengleich diese Substanz hinsichtlich der Zusammensetzung und der Lage des Schmelzpunktes zu meist der Paraoxybenzoësäure nahe stand. Hiernach scheint neben der normalen Verseifung ein anderer, noch nicht aufgeklärter chemischer Process sich zu vollziehen, doch kann nach der eben beschriebenen Darstellungsmethode sowie den Resultaten der Analyse und endlich in Anbetracht des Entstehens von Epichlorhydrin bei der Verseifung über die Richtigkeit der Annahme, dass hier ein Ester der Paraoxybenzoësäure vorliegt, kaum ein Zweifel obwalten.

Der Paraoxybenzoësäure- β -dichlorhydrinester ist ein weisser, in radialfaserigen, warzenförmigen Aggregaten krystallisirender Körper, welcher in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich ist und bei 74—76° C. schmilzt. Durch Erwärmen mit Alkalien wird er unter Bildung von Epichlorhydrin zersetzt.

Berlin, den 29. Februar 1892.

123. Otto Hecht: Ueber Thioharnstoffe, Cyanharnstoffe und Cyanthioharnstoffe.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen¹⁾ lasse ich in Nachstehendem die Beschreibung einiger neuer Verbindungen aus den in der Ueberschrift genannten Reihen folgen.

1. *s*-Methylisobutylthioharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$.

Das zur Darstellung dieses und der nächstfolgenden Thioharnstoffe verwendete Isobutylamin war von Kahlbaum bezogen. Es siedete bei 69 bis 72°. Sein Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisirt in abgestumpften, orangefarbenen Säulen und zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen unter heftigem Aufschäumen bei etwa 225°. Erhitzt man recht rasch, so wird der Zersetzungspunkt höher gefunden. Das Platinsalz enthielt 35.0 pCt. Platin (berechnet 35.0 pCt.), war also rein.

Das Isobutylamin wurde mit der berechneten Menge Methylsenföl in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Thioharnstoff blieb als Syrup zurück, wurde auch in einer Kältemischung nicht fest, erstarrte aber beim Verreiben mit etwas Aether zu einer farblosen Krystallmasse. Diese wurde zur Reinigung in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil ölig ab; das meiste blieb gelöst, bis ein wenig zurückbehaltene feste Substanz eingetragen wurde, worauf der Thioharnstoff grösstentheils auskrystallisirte. Ein Rest wurde durch Eindampfen des Filtrats gewonnen.

Der Methylisobutylthioharnstoff bildet farblose, perlmitterglänzende Blättchen, welche unzersetzt bei 77.5° schmelzen. Er löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ausser-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 281 und 1658.