

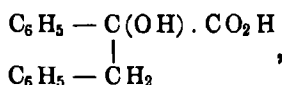
Diese Formel wird noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

0.1351 g gaben 0.2570 Kohlensäure 0.0473 Wasser und 0.0416 Silber.

0.0931 g gaben 0.0285 Silber.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_3Ag$		Gefunden	
C	51.57	51.88	— pCt.
H	3.92	3.89	— „
Ag	30.94	30.94	30.61 „

Diese Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich schwer in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren geht sie zum Theil unverändert über und wird zum Theil in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, der den Eigenschaften nach Stilben ist. Er konnte nicht ganz rein erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt über 100° . Mit Brom bildet er ein Additionsproduct, welches bei 232° schmilzt und auch die übrigen Eigenschaften des Stilbenbromids besitzt. Es erscheint hiernach wahrscheinlich, dass der Säure die Formel,



zukommt. Hierfür spricht auch, dass, wie ich beobachtet habe, Desoxybenzoin beim Kochen mit wässrigen Alkalien Benzilsäure liefert.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

184. Emil Fromm: Ueber Phenylthiobiuret.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu untersuchen, ob die Sulfoharnstoffe, welche in ihrer tautomerer Form die Sulfhydrylgruppe enthalten, sich Aldehyden und Ketonen gegenüber wie Mercaptane verhalten, d. h. ob sie Mercaptale und Mercaptole¹⁾ geben, habe ich eine Reihe von Sulfoharnstoffen der Einwirkung von Keton und Salzsäure ausgesetzt.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mich auch mit dem Phenylthiobiuret²⁾ beschäftigt und einige neue Verbindungen daraus hergestellt.

¹⁾ Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

²⁾ Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 40.

Obwohl nun diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, will ich die beim Phenylthiobiuret gewonnenen Resultate schon jetzt publiciren, um mir mein Arbeitsgebiet zu sichern, da Otto Hecht, wie ich aus dem jüngsten Heft der Berichte¹⁾ ersehe, sich mit dem gleichen Körper, wenn auch in ganz anderer Richtung, beschäftigt.

Glutz²⁾ hat das Phenylthiobiuret aus Persulfocycansäure und Anilin dargestellt. Nach derselben Methode habe ich selbst gearbeitet und nicht unbefriedigende Ausbeuten erzielt.

Wunderlich³⁾ fand eine neue Darstellungsmethode alkylirter Thiobiurete aus Thiocarbamincyaniden durch Addition von Schwefelwasserstoff. Das auf diesem Wege dargestellte Phenylthiobiuret ist seiner Entstehung zufolge eine α -Verbindung von der Formel:



Schon Wunderlich behauptete die Identität seines Biurets mit dem von Glutz dargestellten, ohne directe Beweise dafür zu erbringen. Hecht⁴⁾ hat die Identität beider Verbindungen neuerdings bewiesen.

Auf einem anderen Wege bin ich zum gleichen Resultat gelangt wie Hecht. Es gelang mir durch eine im Verlauf dieser Abhandlung zu beschreibende Spaltung zu erweisen, dass auch das aus Persulfocycansäure dargestellte Biuret eine α -Verbindung sein müsse.

Bei dieser Spaltung eines Derivats des Phenylthiobiurets ergab sich nämlich, dass aus dem Molekül dieses Biurets Anilin (1 Mol.) und Ammoniak (1 Mol.) leicht abgespalten wurden, während das dritte im Molekül vorhandene Stickstoffatom seine Stelle innehielt. Dieses dritte Stickstoffatom muss also im Biuretmolekül andersartig gebunden sein als die Stickstoffatome, welche leicht abgespalten werden. Ein Blick auf die Formel eines α -Phenylthiobiurets zeigt nun, dass die beiden endständigen Stickstoffatome untereinander gleichartig, das mittelständige ungleichartig gefesselt sind, dass also diese Art der Abspaltung nur bei einer α -Verbindung statthaben kann.

Gleiche Moleküle Phenylthiobiuret und Aceton reagiren unter Wasserabspaltung bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure nach der Formel:



Einwirkungsproducte dieser Art aus Ketonen und Thiobiureten sind noch nicht dargestellt. Ich schlage für solche den Namen Thioketurete vor. Das aus α -Phenylthiobiuret und Aceton gewonnene Product $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ wäre demnach ein α -Phenylthiobi-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 754.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XIX, 452.

⁴⁾ loc. cit.

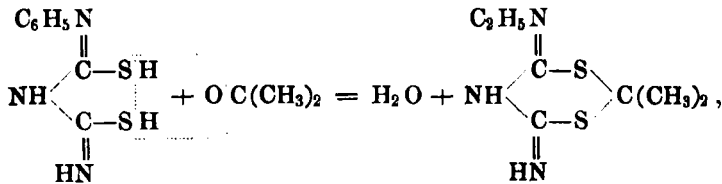
methylketuret; es schmilzt bei 239⁰, hat 2 saure Wasserstoffatome, löst sich daher leicht in Alkalien und ist aus solchen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Eine Analyse bestätigte die oben gegebene Formel:

	Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N ₃ S ₂		Gefunden		
C ₁₁	132	52.6	52.0	—	— pCt.
H ₁₃	13	5.1	5.25	—	— „
N ₃	42	16.7	—	16.22	— „
S ₂	64	25.5	—	—	26.04 „

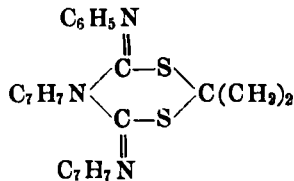
Eine alkalisch-alkoholische Lösung dieses Keturets, mit überschüssigem Benzylchlorid versetzt, scheidet sofort alles Keturet in Form eines zweifach benzylirten Körpers wieder aus. Dieses Dibenzyl- α -phenyldithiodimethylketuret schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 128⁰, ist in Alkalien unlöslich und war geeignet, Aufschlüsse über die Constitution des Keturets selbst zu geben. Auch diese Verbindung wurde analysirt:

	Ber. für C ₂₅ H ₂₅ N ₃ S ₂		Gefunden		
C ₂₅	300	69.55	69.31	—	— pCt.
H ₂₅	25	5.85	6.29	—	— „
N ₃	42	9.75	—	9.46	— „
S ₂	64	14.85	—	—	14.33 „
	431	100.00			

Wenn α -Phenyldithiobiuret und Aceton im Sinne der Mercaptolreaction Baumann's¹⁾ reagiren:



so musste dem dibenzylirten Producte die Formel



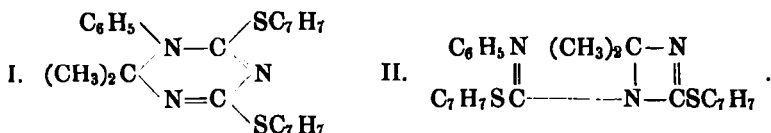
zukommen und dieses musste bei seiner Spaltung durch Alkalien oder Säuren Benzylamin liefern.

Das war aber keineswegs der Fall. Bei keiner der versuchten Spaltungen war es möglich, Benzylamin nachzuweisen, dagegen fand

¹⁾ loc. cit.

sich als letztes, nicht aber als einziges Spaltungsproduct das Benzylmercaptan.

Hieraus folgt, dass der Ketonsauerstoff nicht mit dem Sulphydri- wasserstoff, sondern mit dem Imidwasserstoff reagirt, und es bleibt nunmehr für die Keturte die Möglichkeit der folgenden zwei Formeln:



Von diesen Formeln möchte ich bisher der Formel II den Vorzug geben, da sie am ungezwungensten den Verlauf der Spaltung mit Salzsäure erklärt.

Erhitzt man das dibenzylirte Keturte mit concentrirter Salzsäure zum Sieden, so zerfällt es unter Aufnahme von 3H₂O.

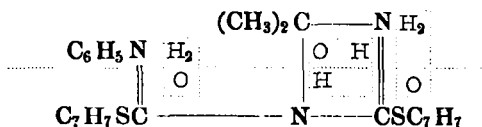
Hierbei werden Anilin, Ammoniak und Aceton abgespalten und gehen in Lösung und es bleibt ein krystallinischer Körper zurück, der mein Interesse nicht allein wegen der Spaltung der Keturte erregte.

Dieser Körper erwies sich nämlich als der Dithiobenzylimidodicarbonsäureester,



er schmilzt bei 146° und spaltet mit Alkalien Benzylmercaptan und Ammoniak ab.

Die Entstehung des Esters aus dem Dibenzylketurete erklärt sich am leichtesten durch das Formelbild:



Es wird bei dieser Spaltung jede doppelte Bindung von Stickstoff an Kohlenstoff durch doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff ersetzt.

Eine Analyse des Imidodicarbonäuredithiobenzyläthers lieferte folgende Werthe:

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ S ₂ O ₂ N		Gefunden			
C ₁₆	192	60.4	60.87	—	—	pCt.
H ₁₅	15	4.8	5.5	—	—	>
S ₂	64	20.2	—	19.75	—	>
N	14	4.4	—	—	4.3	•
O ₂	32	10.1	—	—	—	>
	318	99.9				

Die Imidodicarbonsäure, deren Thioester ich auf diese Weise in die Hand bekommen habe, ist bisher unbekannt. Sie ist die Muttersubstanz der Allophanester, die ihre Amide sind, und des Biurets, welches ihr Diamid darstellt.

Freiburg im Brsg., Laboratorium des Hrn. Prof. E. Baumann,
im März 1892.

185. E. A. Schneider: Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der ersten Mitttheilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde das eigenthümliche Verhalten der Lösungen des colloidalen Silbers oder, um Graham's Terminologie anzuwenden, des Silberhydrosols gegenüber Chlorwasserstoff besprochen. Die Thatsache wurde mitgetheilt, dass auf Zusatz wachsender Mengen Chlorwasserstoffs wachsende Mengen Chlorsilbers gebildet wurden und dass hierbei eigenthümlicher Weise weder das Auftreten von frei werdendem Sauerstoff, noch von Wasserstoff constatirt werden konnte. Um nun eine befriedigende Erklärung für diese Thatsachen zu finden, musste vor Allem zur

Reindarstellung des Hydrosols

geschritten werden.

Weder Carey Lea²⁾, noch Prange³⁾ haben das reine Silberhydrosol in Händen gehabt; auch ich habe bei meinen früheren Versuchen unreine Lösungen angewendet. Nach langwierigem Experimentiren ist es mir jedoch gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher es gelingt, leicht und schnell Lösungen herzustellen, die einen Grad von Reinheit besitzen, wie man ihn für Hydrosole nicht besser erwarten kann. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass es nicht möglich ist, die letzten Reste der Krystalloide aus colloidalen Lösungen zu entfernen. Namentlich gilt dieses für die

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3370.

²⁾ Am. Journ. of Science 37, 481, 1839.

³⁾ Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.