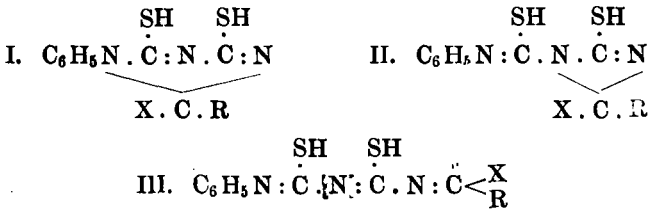


220. Emil Fromm und Ernst Junius: Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Fromm hat die Condensationsproducte des Phenylidithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali in Dibenzylaldurete bzw. Dibenzylketurete übergeführt und durch den Nachweis von Benzylmercaptan bei der Spaltung der letzteren bewiesen, dass in den Condensationsproducten der Aldehyd- oder Ketonrest beiderseitig an Stickstoff und nirgends an Schwefel gekettet ist. Demgemäss hat derselbe die folgenden drei Formeln für diese Condensationsproducte für möglich gehalten.



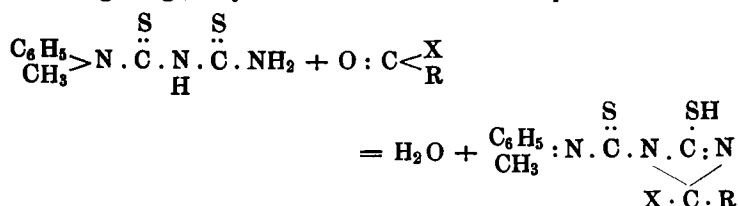
und auf Grund seiner Untersuchungen Formel II für die wahrscheinlichste erklärt. Claus¹⁾ hat geglaubt, der Formel III den Vorzug geben zu müssen.

Da beim Phenylmethyldithiobiuret die Condensation im gleichen Sinne wie beim Phenylidithiobiuret verläuft, so ist nunmehr Formel I für die hierbei gebildeten Condensationsproducte bestimmt auszu-schliessen, da das Phenylmethyldithiobiuret neben dem Phenylrest kein Wasserstoffatom mehr enthält. Eine bestimmte Entscheidung zwischen den Formeln II und III zu treffen ist auch durch diese Arbeit noch nicht möglich und wird sich erst durch das Studium der Condensationsproducte des bisher noch unbekanntes Dithiobiurets herbeiführen lassen. Versuche, welche die Darstellung des einfachen Dithiobiurets zum Ziele haben, sind im Gange. Auch bei der vorliegenden Arbeit ist wie bei der über das Phenylidithiobiuret die Spaltung der benzylirten Condensationsproducte durch die Formel II etwas leichter zu erklären als durch die Formel III und da die theoretischen Betrachtungen, zu welchen diese Arbeit dient, sowohl bei der Verwendung der Formel II wie bei der der Formel III zu den gleichen Resultaten führen, werden wir uns im Verlaufe der Arbeit nur der Formel II bedienen.

Ganz analog dem Phenylidithiobiuret vereinigt sich das Phenylmethyldithiobiuret unter der Einwirkung eines Stromes trocknen Chlor-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 135.

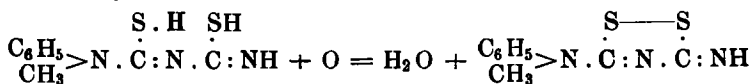
wasserstoffgases mit Aceton, Benzaldehyd und Acetaldehyd leicht und vollständig zu gut krystallisirenden Condensationsproducten:



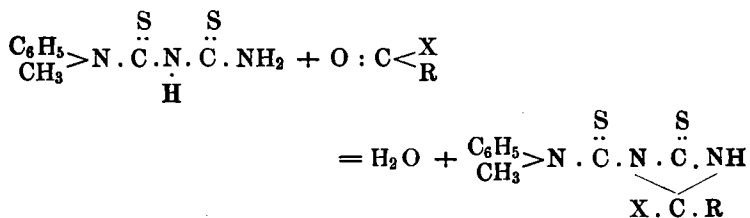
Nach dem Vorschlag von Fromm heissen die so entstehenden Körper Phenylmethyldithio-aldurete, bzw. Keturete, nach Maquenne¹⁾ würde ihnen die Bezeichnung α -Phenylmethyl- β -, γ -alkyldithiobiurimine zukommen.

Bei diesen Condensationen des Phenylmethyldithiobiurets muss sich nun dasjenige Wasserstoffatom an dem mittelständigen Stickstoffatom befunden haben, welches bei der Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets zum Thiuret am Schwefel haftete. Zur besseren Veranschaulichung mögen beide Reaktionsgleichungen wiederholt werden, wobei das fragliche Wasserstoffatom durch den Druck hervorgehoben wird.

I. Oxydation:



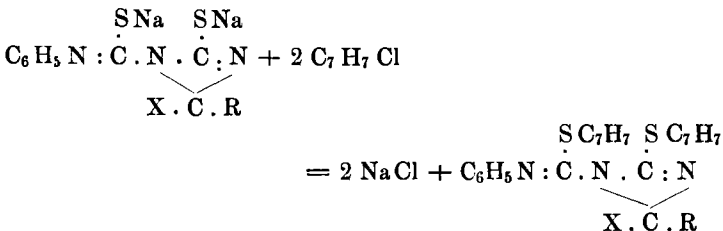
II. Condensation:



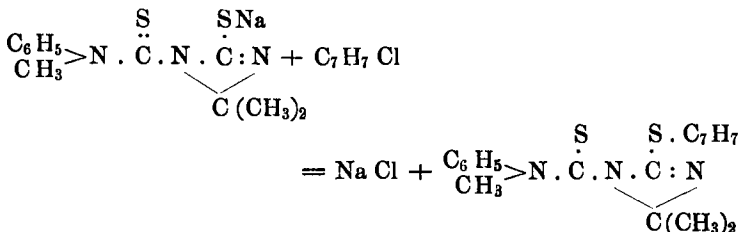
Nach dieser Auffassung ist zweifellos das durch den Druck hervorgehobene Wasserstoffatom gewandert; aber auch wenn man die oben gegebene Formel III für das Condensationsproduct annimmt, ist die Nothwendigkeit einer Ortsveränderung eines Wasserstoffatomes nicht ausgeschlossen, denn auch in diesem Falle befindet sich bei der Condensation ein ganz bestimmtes Wasserstoffatom am Stickstoff, welches bei der Oxydation am Schwefel haftete. Demnach hätte auch in diesem Falle die Wanderung eines Wasserstoffatomes stattgefunden, wenn es auch ein anderes Wasserstoffatom ist, welches die Wanderung durchgemacht hat.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Paris, (3) 9, 907.

Sowohl die Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets als auch dessen Condensationen mit Aldehyden und Ketonen verlaufen nach dem bisher Gesagten durchaus analog den entsprechenden Reactionen des Phenylidithiobiurets. Ein Unterschied im Verhalten beider Körper musste sich jedoch bei der Benzylirung der dabei entstehenden Benzylderivate bestimmen ergeben; denn während die Keturete und Aldurete, welche sich von Phenylidithiobiuret ableiten nach der Gleichung

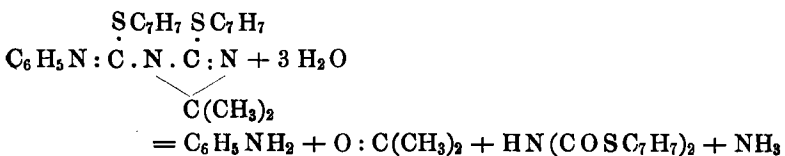


zwei Benzylreste an Stelle ihre zwei verfügbaren Wasserstoffatome setzen können, besitzen die Condensationsproducte des Phenylmethyldithiobiurets nur noch ein vertretbares Wasserstoffatom und können daher nur eine Benzylgruppe aufnehmen, z. B.



In der That verhalten sich auch die Condensationsproducte, welche mit Aceton und mit Benzaldehyd erzielt worden sind, dieser Erwägung entsprechend, eine merkwürdige Abweichung zeigt nur das mit Acetaldehyd erzielte Condensationsproduct. Das letztgenannte Alduret zerfällt nämlich bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali in einer eigenen Weise, wie in einer späteren Abhandlung über Reactionen des Benzylchlorids dargethan werden soll.

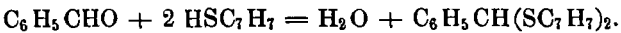
Bei der Spaltung seines Dibenzylketurets mit Salzsäure erhielt Fromm im Sinne folgender Gleichung:



neben Anilin, Ammoniak und Aceton den Imidodicarbonsäuredithiobenzylester, welcher durch Alkalien in Ammoniak Kohlensäure und

Die geringe Ausbeute an Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, welche bei der Zersetzung des Monobenzylketuretes erhalten wird und das Auftreten von Benzylmercaptan bzw. Benzyldisulfid unter den Spaltungsproducten stehen mit der Voraussetzung im Einklang, dass mindestens zwei Moleküle des Monobenzylketurets zerfallen müssen, um ein Molekül des Esters zu bilden. Man durfte daher hoffen, durch Zusatz von Benzylmercaptan eine wesentlich grössere Menge von Imidodicarbonsäureester bei dieser Spaltung zu erhalten. Allein es gelang auf diesem Wege nicht, aus Gründen, die im experimentellen Theil erörtert werden, eine nur angehend genaue Ausbeutebestimmung an Imidodicarbonsäureester zu erbringen.

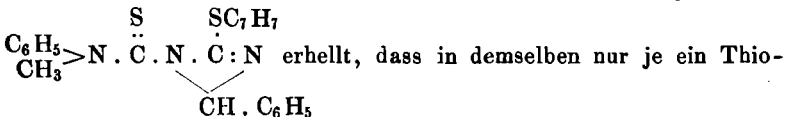
Dass indessen die Anwesenheit von Benzylmercaptan die Ursache der Bildung dieses Imidodicarbonsäureesters ist, lässt sich durch die Spaltung des Phenylmethylthiomonobenzylphenylaldurets erweisen. Dieselbe verläuft zunächst in einem anderen Sinne als die des Monobenzylketurets. Hier befindet sich neben der intermediär gebildeten Estersäure $\text{HN} < \begin{array}{l} \text{CSOH} \\ \text{COSC}_7\text{H}_7 \end{array}$ Benzaldehyd im Reactionsproduct. Die Aldehyde reagiren aber, wie E. Baumann ¹⁾ gezeigt hat, viel energischer auf die Mercaptane, als die Ketone; demzufolge nimmt der bei dieser Spaltung freiwerdende Benzaldehyd begierig alles auftretende Benzylmercaptan in Anspruch und bildet damit unter dem Einfluss der starken Salzsäure das Benzylmercaptal des Benzaldehyds:



Die Estersäure dagegen zerfällt in Ermangelung von Benzylmercaptan, mit welchem sie sich weiter verestern könnte, vollständig.

Das Benzylmercaptal wurde aus den Spaltungsproducten, unter welchen sich auch Benzaldehyd befindet, isolirt, analysirt durch den Vergleich mit einem Präparat, welches direct aus Benzylmercaptan und Benzaldehyd dargestellt und uns von Hrn. Prof. Dr. E. Baumann gütigst zur Verfügung gestellt wurde sowohl, als auch durch die Oxydation zum Benzyldendibenzylsulfon ²⁾ identificirt.

Bei der Betrachtung der Formel des Monobenzylaldurets



benzylrest auf einen Benzaldehydrest vorhanden ist. Da nun zur Bildung des Mercaptals 1 Molekül Aldehyd und 2 Moleküle Mercaptan nothwendig sind, so ist klar, dass alles abgeschiedene Benzylmercaptan nicht einmal ausreicht, um die Condensation mit dem Benzaldehyd

¹⁾ Diese Berichte 19, 2803.

²⁾ Diese Berichte 25, 360.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{15}N_3S_2)$.

Procente: C 54.34, H 5.66, N 15.58, S 24.15.

Gef. » » 54.47, » 6.01, » 15.54, » 24.04.

Analog wie mit dem Aceton vereinigt sich das Phenylmethyldithiobiuret mit Aldehyden unter Wasserabspaltung.

Bei der Condensation mit Benzaldehyd wird verfahren wie bei der mit Aceton; dem mit Soda behandelten Reactionsproduct werden mit heissem Alkohol die unangegriffenen Ausgangsmaterialien entzogen. Der Rückstand in Chloroform gelöst, filtrirt und mit Alkohol gefällt, liefert ein weisses Krystallmehl vom Schmp. 168° , das α -Phenylmethyldithio-*c*-phenylalduret (α -Phenylmethyl-*b, c*-(1.1-benzenmethan)-biurimin).

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3S_2$.

Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42, S 20.44.

Gef. » » 61.04, » 5.11, » 13.33, » 20.59.

Die Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Acetaldehyd muss in einer Kältemischung vorgenommen werden. Im Uebrigen wird verfahren wie bei der Condensation mit Benzaldehyd. Das so entstehende α -Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret (α -Phenylmethyl-*b, c*-(1.1-äthan)dithiobiurimin) bildet weisse Nadeln vom Schmp. 168° aus Chloroform, ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, sehr wenig löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3S_2$.

Procente: C 52.59, H 5.18, N 16.73, S 25.49.

Gef. » » 52.29, » 5.43, » 16.52.

Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf die Condensationsproducte.

50 g α -Phenylmethyldithiodi-*c*-methylketuret werden vermittelt 5.8 g Natronhydroxyd in 100—120 ccm starkem Alkohol ohne Erwärmen gelöst, wenn nöthig filtrirt, und mit 25 g Benzylchlorid versetzt. Nach einigen Minuten trübt sich die vorher klare Lösung unter freiwilliger Erwärmung und innerhalb weniger Stunden ist die Reaction von selbst beendet und die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Chlornatrium und dem Benzylderivat erstarrt. Nach der Gleichung:



bildet sich so neben Chlornatrium α -Phenylmethyldithiomono-benzyl-di-*c*-methylketuret in annähernd quantitativer Ausbeute. Es ist vortheilhaft, genau nach der oben gegebenen Vorschrift zu verfahren, da die Reaction sonst weniger gute Ausbeuten liefert. Zur Reinigung wird die oben erwähnte Krystallmasse abgesaugt, erst mit kaltem Alkohol, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und schliess-

lich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylmethyldithiomonobenzylid-*c*-methylketuret bildet farblose, quadratische Täfelchen vom Schmp. 85°, welche in heissem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}N_3S_2$.

Procente: C 64.22, H 5.92, N 11.82, S 18.03.

Gef. » » 64.42, » 6.19, » 11.77, » 17.99.

Wie dieses Keturet wird auch das Phenylmethyldithio-*c*-phenylalduret in ein Benzylderivat übergeführt. Hierzu werden 50 g des Phenylaldurets, 6.4 g Natronhydroxyd und 18 g Benzylchlorid verwendet. Das so entstehende Benzylproduct wird mit Aether abgespült, in kaltem Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. So gereinigt bildet das Phenylmethyldithiomonobenzyl-*c*-phenylalduret kleine, weisse Krystallblättchen, die bei 127° schmelzen, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, gar nicht in Wasser und Alkalien löslich sind.

Ueber die Versuche das Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret zu benzyliren, welche zu abweichenden Resultaten geführt haben, wird an anderem Orte berichtet werden. Durch den Eintritt der Benzylgruppe wird den Condensationsproducten des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen der saure Charakter vollständig genommen, die Monobenzylproducte sind schwache Basen, welche mit starken Säuren Salze bilden. So verwandelt sich das α -Phenylmethyldithiomonobenzyl-*c*-phenylalduret beim Uebergiessen mit starker Salzsäure in eine durchsichtige klebende Masse, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether krystallisirt erhalten wird. Die so entstehenden Krystalle sind ein Monochlorhydrat und entsprechen der Formel $C_{23}H_{21}N_3S_2HCl$; für diese Formel berechnen sich 8.3 pCt. Salzsäure, gefunden wurden durch Titration 8.7 pCt. Salzsäure. Das Chlorhydrat des oben beschriebenen Keturets, welches beim Erwärmen des Keturets mit concentrirter Salzsäure entsteht, wurde stets nur in Form eines farblosen Oeles erhalten. Beide Salze werden schon durch siedendes Wasser gespalten und liefern bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkalien die unveränderten Ausgangsbasen.

Spaltung der benzylirten Condensationsproducte mit Salzsäure.

Die Producte der Zersetzung des Benzylketurets durch starke kochende Salzsäure sind, wie erwähnt Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, Methylanilin, Ammoniak, Aceton, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Benzylmercaptan, bezw. Benzyldisulfid. Zur Ausführung der Spaltung verfährt man wie folgt. 30 g des Benzylketurets werden mit 60—75 ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade

am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei verflüssigen sich die Krystalle des Benzylketurets unter Salzbildung und nach einige Stunden langem Erhitzen scheiden sich dunkelgelbe, krystallinische Flocken des Imidocarbonsäuretrithiodibenzylesters aus. Der ausgeschiedene Ester wird von Zeit zu Zeit von der salzsauren Flüssigkeit getrennt, da derselbe sonst durch die Salzsäure weiter gespalten wird, und der Rückstand von Neuem der Einwirkung der heissen Salzsäure überlassen. Wiederholt man dieses Verfahren einige Male, so gelingt es nach 15 bis 20 stündigem Erhitzen bis zu 7 g an Ester zu gewinnen. Da aus zwei Molekülen des Benzylketurets 1 Mol. Ester gebildet werden sollte, berechnet sich eine theoretische Ausbeute von 14.1 g Ester aus 30 g des Ausgangsmaterials. Die Hoffnung, durch Zusatz von Benzylmercaptan die Ausbeute an Ester zu erhöhen, welche aus den oben gegebenen theoretischen Erwägungen entspringt, erweist sich als eine trügerische, weil der bei der Spaltung allmählich entstehende Ester in der grossen Menge des Benzylmercaptans gelöst bleibt und durch die längere Einwirkung der kochenden Salzsäure weiter zersetzt wird. Versuche, den Ester hierbei von Zeit zu Zeit von dem ebenfalls im Benzylmercaptan gelösten, bezw. suspendirten, noch unveränderten salzsauren Benzylketuret zu trennen, sind mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden, so dass eine nur angehend genaue Ausbeutebestimmung zur Unmöglichkeit wird. Aus diesen Gründen ist es sogar vortheilhafter, die Spaltung des Keturts ohne Zusatz von Benzylmercaptan auszuführen.

Zum Nachweis der bei der Spaltung des Benzylketurets gebildeten Producte wird die von dem krystallinisch ausgeschiedenen Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester abfiltrirte, salzsaure Flüssigkeit längere Zeit mit Wasserdampf destillirt; das Benzylmercaptan geht hierbei in das Destillat über. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des letzteren durch Eisenchlorid in sein Disulfid übergeführt und als solches identificirt. Aus Alkohol krystallisirt zeigte das Benzylsulfid den Schmp. 71° und lieferte bei der Analyse 25.77 pCt. Schwefel; für Benzylsulfid berechnen sich 26 pCt. Der Destillationsrückstand wird stark eingeengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Methylanilin geht hierbei in die ätherische, Ammoniak verbleibt in der wässrigen Lösung. Der ätherische Auszug wird filtrirt und eingedunstet. Das dabei zurückbleibende Methylanilin zeigte den Sdp. $191-192^{\circ}$ und lieferte mit Acetylchlorid Acetmethylanilid vom Schmp. 102° . Das Ammoniak in der von Methylanilin befreiten wässrigen Lösung haben wir durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Benzamid, Schmp. 128° , übergeführt und so nachgewiesen. Das so dargestellte Benzamid lieferte bei der Analyse 11.33 pCt. Stickstoff, während die Theorie 11.5 pCt. erfordert. Zum Nachweis von Aceton wird die Spaltung des Keturts am ab-

steigenden Kühler ausgeführt. Im Destillat ist sowohl durch die Bildung von Jodoform in der Kälte als auch durch die Reaction mit Nitroprussidnatrium Aceton bestimmt nachweisbar.

Ueber den bei der Spaltung gebildeten Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester wird weiter unten berichtet werden.

Unter denselben Bedingungen wie das Benzylketuret lässt sich auch das Monobenzylalduret durch längere Einwirkung kochender Salzsäure vollständig zersetzen. Neben Monomethylanilin, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, welche wie oben nachgewiesen wurden, erhält man als krystallisirendes Zersetzungsproduct das Benzylmercaptal des Benzaldehyds, Schmp. 64° $C_{21}H_{20}S_2$. Das letztere wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so lange, weisse Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen.

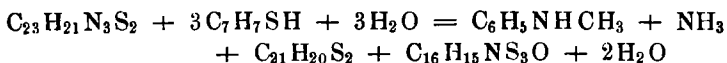
Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}S_2$.

Procente: C 75.00, H 5.95, S 19.05.

Gef. » » 74.89, » 6.01, » 18.94.

Das so dargestellte Präparat erweist sich als durchaus identisch mit einem Product, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Benzylmercaptan dargestellt war. Durch Schütteln des bei der Spaltung gebildeten Benzylmercaptals mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure haben wir dasselbe in Benzylidendibenzylsulfon übergeführt. Das so gewonnene Präparat zeigte den Schmelzpunkt 213° , welchen Laves¹⁾ für das Benzylidendibenzylsulfon angiebt, das er durch Oxydation des Orthothiobenzoësäurebenzylesters erhalten hat. Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester konnte unter den Spaltungsproducten auch nicht in geringster Menge nachgewiesen werden.

Kocht man aber das Monobenzylalduret unter Hinzufügung von 3 Mol. Benzylmercaptan mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so bilden sich nach der Gleichung



Benzylmercaptal des Benzaldehyds vom Schmp. 64° , Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, Schmp. $144-145^{\circ}$, Monomethylanilin und Ammoniak. Auch hier bleibt die Ausbeute an Imidodicarbonsäureester aus denselben Gründen wie bei der Spaltung des Benzylketurets hinter den Erwartungen, zu welchen die obige Gleichung berechtigt, zurück.

Zur Trennung der Zersetzungsproducte wird der ölig-krystallinische Rückstand von der salzsauren Flüssigkeit getrennt und in möglichst

¹⁾ Diese Berichte 25, 360.

wenig siedendem Alkohol gelöst. Bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung resultiren Krystalle, welche durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol vom Benzylmercaptan befreit und dann mit kalter alkoholischer Kalilauge digerirt werden. Der Imidodicarbonsäureester geht hierbei in Lösung, während das Mercaptan des Benzaldehyds zurückbleibt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Filtriren des entstandenen Niederschlags, Waschen desselben mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man ein Product vom Schmp. 144—145°, welches sich mit dem bei der Spaltung des Benzylketurets gewonnenen Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester durchaus identisch erweist. Ueber den

Imidodicarbonsäuretrithiobenzylester

soll zugleich mit anderen Estern der Imidodicarbonsäure in einer gesonderten Abhandlung, welche demnächst erscheint, berichtet werden. Hier nur soviel, als zur Charakterisirung dieser neuen Verbindung nothwendig ist. Der auf den beiden oben beschriebenen Wegen gewonnene Ester wird zu seiner völligen Reinigung am besten in Chloroform gelöst und mit Alkohol wieder gefällt, er krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, säulenförmigen Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Er löst sich leicht in kaltem Chloroform, Aether, Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther, garnicht in Wasser und wässrigen Alkalien. In alkoholischer Kalilauge ist der Ester vermöge seiner Imidgruppe leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NS_3O$.

Proc.: C 57.66, H 4.51, N 4.21, S 28.83, O 4.79.
Gef. » » 57.52, 57.58 » 4.88, 4.81 » 4.26, 4.30, 4.29, » 28.28, 28.77.

Der Ester wird sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr sehr schwer zerstört.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab einen Werth von 333.5, während die Theorie 333 erfordert. Die Constitution des Imidodicarbonsäureesters wird durch seine Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak erwiesen, bei welcher er in Monothiobiuret und zwei Moleküle Benzylmercaptan zerfällt. Zu diesem Zwecke wird die Lösung des Esters in concentrirtem alkoholischem Ammoniak 48 Stunden sich selbst überlassen, dann 3—4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und endlich eingedunstet. Der Rückstand wird mit Petroläther einige Male aufgekocht und nach dem Erkalten abfiltrirt. Die Petrolätherlösung enthält nun das Benzylmercaptan, der Rückstand besteht aus Monothiobiuret.

Den beim Verdunsten der Petrolätherlösung verbleibenden Rückstand von Benzylmercaptan haben wir mit Eisenchlorid in das Disulfid übergeführt; letzteres aus Alkohol umkrystallisirt zeigt den Schmp. 71°

des Benzyldisulfids und bei der Analyse die für diese Verbindung berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 68.3, H 5.7.
 Gef. » » 68.06, » 5.81.

Die vom Petroläther nicht gelöste Krystallmasse wird, nachdem sie mehrmals mit Petroläther gewaschen ist, zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. So erhält man lange farblose Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 168° zeigen, welcher von Wunderlich und Hecht für das Monothiobiuret angegeben ist. Auch durch die Analyse erweist sich diese Substanz identisch mit dem Monothiobiuret.

Analyse: Ber. für $C_2H_5SN_3O$.
 Procente: C 20.17, H 4.20, N 35.29, S 26.89, O 13.45.
 Gef. » » 20.29, » 4.5, » 34.96, » 26.83.

Endlich zeigt das auf diesem Wege gewonnene Product die von Wunderlich und Hecht angegebene charakteristische Reaction, indem seine wässrige Lösung mit Kupfersulfat den weissen Niederschlag einer Kupferverbindung und auf darauffolgenden Zusatz von Alkali Rothfärbung zeigt.

Freiburg i. Br., April 1895.

Chem. Lab., Abth. der med. Fac. (Prof. Dr. E. Baumann).

221. St. Bondzýnski und R. Gottlieb: Ueber Methyloxanthin, ein Stoffwechselproduct des Theobromins und Coffeíns. (Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Seitdem die nahe chemische Verwandtschaft der Körper der Xanthingruppe unter einander und mit der Harnsäure aufgeklärt ist, hat es weder an synthetisch-chemischen noch an physiologischen Versuchen gefehlt, den directen Uebergang dieser Körper in einander zu erweisen und so die Entstehung der Harnsäure im Organismus der Säugethiere aus den Xanthinkörpern der Zellkerne herzuleiten. Die bisherigen Versuche ergaben aber keineswegs eine Bestätigung dieser Annahme; es scheint vielmehr aus ihnen hervorzugehen, dass die Xanthinkörper im Organismus leicht weiter, wohl bis zu den nächsten Vorstufen des Harnstoffs zerstört werden.

Von diesem Gesichtspunkt aus lag es nahe, das Verhalten der Homologen des Xanthins, des Theobromins und des Coffeíns im Organismus näher zu verfolgen. Unsere Versuche knüpften dabei an