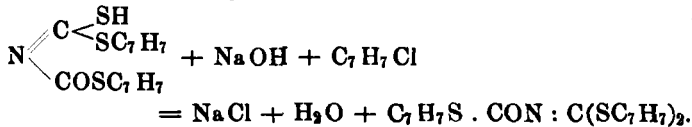


producte zu gewinnen, also das Alkali gegen ein organisches Radical auszutauschen, gelingt dies beim Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester leicht und glatt: Dies liegt augenscheinlich daran, dass dieser

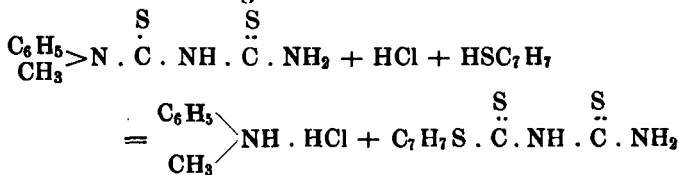
Ester im Stande ist, in einer tautomeren Form $N \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} SH \\ SC_7H_7 \\ COSC_7H_7 \end{array}$ zu reagiren. Die Einwirkung von Alkali und Benzylchlorid auf den Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester verläuft in der That nach der Gleichung:



Die neue Verbindung, welche bei dieser Reaction entsteht und welche als ψ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester bezeichnet werden möge, zerfällt bei der Destillation mit Kalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure, Ammoniak und Benzylmercaptan, wodurch erwiesen ist, dass auch der neu eingetretene Benzylrest an Schwefel und nicht an Stickstoff gekettet ist.

Nachdem nun Thioderivate des Imidodicarbonsäureesters bekannt waren, welche bei der Verseifung mit Ammoniak, Biuret und Monothiobiuret lieferten, lag der Wunsch nahe, auch solche Imidodicarbonsäurethioester darzustellen, welche bei der Verseifung das bisher unbekannte einfache Dithiobiuret liefern konnten. Ein Weg zu solchen Verbindungen schien mit der oben citirten Reaction gegeben, bei welcher das Benzylmercaptan die Estersäure durch weitere Veresterung vor dem Zerfall schützt.

Ein Versuch Phenylthiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure zu erhitzen, war indessen nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet. Die Substanzen wirken bei Wasserbadtemperatur nicht auf einander ein und es wird weder Anilin noch Ammoniak aus dem Phenylthiobiuret abgespalten. Einen besseren Erfolg gewährten die Versuche Phenylmethyldithiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zu behandeln; aber auch hier wird nur der Methylanilinrest, nicht aber auch Ammoniak abgespalten, sodass nach der Gleichung:



neben Methylanilin nicht der erwartete Imidodicarbonsäuretetrathiodibenzylester, vielmehr dessen Monoamid, der Trithioallophan-säurebenzylester, entsteht.

Zur Erreichung des Endzweckes, d. i. zur Darstellung des einfachen Monothiobiurets erscheint auch der Trithioallophansäureester geeignet, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak in Monothiobiuret und Benzylmercaptan zerfallen sollte. Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester geht aber schon in der Kälte weiter, indem nach der Gleichung:



Benzylmercaptan und Rhodanwasserstoffsäure gebildet werden. Das hypothetische Dithiobiuret ist also entweder gar nicht darstellbar, oder wenigstens gegen Ammoniak nicht beständig, jedenfalls aber auf diesem Wege nicht zu erlangen.

Wie die substituirten Dithiobiurete, denen er durch seine Constitution verwandt ist, kann der Trithioallophansäureester eine tautomere Form bilden und wird in dieser analog den Dithiobiureten durch Jod oder Eisenchlorid zu Disulfiden oxydirt. Aber auch schon durch den Sauerstoff der Luft geht der Trithioallophanester, besonders in feuchtem Zustande, in eine rothe unlösliche Verbindung über, welche bisher in genügend grosser Menge zur Reindarstellung und Analyse nicht beschafft werden konnte, gleichwohl aber durch ihre Bildung die Reindarstellung des Trithioallophanesters nicht wenig erschwert.

Experimenteller Theil.

ψ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester.

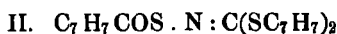
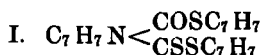
Wird der Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kalilauge in wenig kaltem, starkem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Benzylchlorid versetzt, so erstarrt die Lösung innerhalb kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von Chlorkalium und einer neuen Verbindung. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So gewinnt man kleine, charakteristisch kugelförmig angeordnete, farblose Nadeln des ψ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylesters, welcher bei 92° schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3\text{NO}$.

Procente: C 65.25, H 4.97, S 22.69, N 3.31, O 3.78.

Gef. » » 65.05, » 5.20, » 22.46, » 3.51, » —

Um festzustellen ob dem ψ -Tribenzylester die Formel I oder II:



zukommt, wird derselbe mit concentrirter Kalilauge destillirt und das Destillat in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Nach dem Eindampfen des Inhaltes der Vorlage, konnte aus dem Rückstand nur Platinsalmiak (gef. 43.7 pCt. Platin, berechnet

43.9 pCt. Platin) und keine Spur Benzylaminchloroplatinat, für welches sich 31.1 pCt. Platin berechnen, gewonnen werden.

Ein Versuch, aus dem Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester mit Hilfe von Anilin substituirte Monothiobiurete zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar wird bei Vereinigung beider Componenten auf dem Wasserbade aus dem Ester Benzylmercaptan abgespalten, es entwickeln sich jedoch zugleich Schwefelwasserstoff und Ammoniak und als Endproduct bleibt neben Benzylmercaptan und dessen Disulfid nur symmetrischer Diphenylharnstoff.

Trithioallophansäurebenzylester.

Wenn man Phenylmethyldithiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure kocht oder besser wenn man gleiche Gewichtstheile von Benzylmercaptan und Phenylmethyldithiobiuret auf dem Wasserbade erwärmt, einen lebhaften Strom trockenen Salzsäuregases hindurchleitet und die salzsaure Schmelze einige Stunden sich selbst überlässt, so spaltet sich aus dem Phenylmethyldithiobiuret Methylanilin ab und es entsteht der Trithioallophanester. Die Schmelze giebt an Wasser salzsaures Methylanilin ab, welches durch Alkalien abgetrennt und durch seinen Siedepunkt identificirt wurde. Dem Rückstande entzieht Petroläther nicht unerhebliche Mengen von Dibenzyl-disulfid. Was vom Petroläther ungelöst bleibt, wird aus heissem, aber nicht siedendem Alkohol umkrystallisirt und so von anhaftendem Benzyl-disulfid und unverändertem Phenylmethyldithiobiuret befreit. Es ist nicht ganz leicht, zu einem reinen Trithioallophanester zu kommen, weil einerseits die Verunreinigungen nur durch wiederholte Krystallisationen zu entfernen sind und andererseits der feuchte Ester durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft leicht oxydirt und dabei eine schwer lösliche, rothe Verbindung bildet. Ganz rein bildet der Trithioallophansäureester schwefelgelbe Nadeln, welche bei 142 bis 143° schmelzen und sich in trockenem Zustand unverändert aufbewahren lassen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}S_3N_2$.

	Procente: C 44.62,	H 4.13,	S 39.67,	N 11.57.
Gef.	» » 44.63, 45.00,	» 4.37, 4.55,	» 39.52,	» 11.67, 11.26.

Nur ein langdauerndes Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre führt eine völlige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure herbei; bei kürzerer Reaktionsdauer erhält man leicht zu niedrige Werthe bei der Schwefelbestimmung.

Behandelt man den Trithioallophansäureester mit wässrigem Ammoniak in der Kälte, so löst er sich sofort auf und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Dibenzyl-disulfid ab. In der Lösung befindet sich aber kein Dithiobiuret, sondern nur Rhodanammonium. Die Gegenwart der Rhodanverbindung wurde sowohl durch die Roth-

färbung mit Eisenchlorid, welche in den Aether übergeht, als auch durch die Darstellung von Rhodansilber erwiesen.

Aus letzterem wurden durch Glühen 65.22 pCt. Silber gewonnen, während sich für Rhodansilber 65 pCt. Silber berechnen.

Freiburg i. B., 31. Juli 1895.

Chem. Univ.-Lab., Abth. d. med. Fac. (Prof. E. Baumann.)

**399. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:
Ueber die Frage nach dem Ursprung ungesättigter Verbindungen
in der Pflanze.**

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bei dem Process des Kochens Furfurol-liefernder Pflanzengewebe mit condensirenden Säuren ist das Furfurol im Destillat stets begleitet von flüchtigen Säuren.

Eine experimentelle Untersuchung der gemeinsamen Entstehung dieser charakteristischen Zersetzungsproducte, unter sorgfältig variirten Bedingungen ausgeführt, hat gewisse Beziehungen ergeben, welche weiteres Licht auf den Condensationsvorgang und indirect auf den in der Pflanzenzelle stattfindenden Condensationsprocess werfen.

Als condensirende Säure wurde Schwefelsäure verwendet, deren Concentration innerhalb der Gewichtsverhältnisse 10—50 H₂SO₄ : 90—50 H₂O variirt wurde.

Die zur Untersuchung gewählte Furfurol-liefernde Substanz war Gerstenstroh. Die Feststellung der Resultate war bei dieser Substanz erforderlich in Verbindung mit Untersuchungen über die chemische Geschichte des Wachstums der Gerstenpflanze¹⁾.

Die Substanz wurde mit der Säure in der Weise gekocht, dass die letztere durch Hinzufügung von Wasser mittels eines automatisch wirkenden Apparats²⁾ auf constantem Volum erhalten wurde.

Das Destillat wurde in gleich grossen Fractionen gesammelt und Furfurol und flüchtige Säure darin gesondert bestimmt.

Die Gesamtergebnisse waren die folgenden:

Concentration der Säure (H ₂ SO ₄) pCt.	10	15	20	30	40	50
Furfurol	> 2.0	2.0	4.4	10.1	11.5	11.0
Flüchtige Säure berechnet als						
Essigsäure	> 1.7	1.9	3.1	4.3	6.3	14.8

Dass die flüchtige Säure in diesem Fall grösstentheils aus Essigsäure besteht, wird weiter unten gezeigt werden. Diese Zahlen gewinnen an Bedeutung, wenn man sie durch Curven darstellt mit den

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 494.

²⁾ J. C. Chorley, Analyst 20, 16.