

Nach Schotten-Baumann erhält man das Benzoylderivat. Weisse Nadeln aus hoch siedendem Ligroin, Schmp. 190°, schwer löslich in Alkohol, Essigester, unlöslich in Wasser und Aceton.

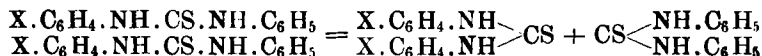
$C_{23}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.53.

221. A. Hugershoff: Bildungs- und Zersetzungs-Erscheinungen bei Thioharnstoffen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1903).

Vor Kurzem hat Kjellin¹⁾ gefunden, dass durch Erhitzen einiger mono- meist halogen-substituierter Diphenylthioharnstoffe in alkoholischer Lösung Zersetzung unter Bildung von Diphenylthioharnstoff eintritt. Die nach der von Kjellin angegebenen Reaction:



gleichzeitig entstehenden disubstituirten Diphenylthioharnstoffe konnten zwar nicht erhalten werden, es gelang jedoch, Spaltungsproducte derselben nachzuweisen.

Einen analogen Reactionsverlauf hatte ich vor etwa zwei Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Gibson im agr.-chem. Laboratorium zu Göttingen beim Phenyl-*o*-nitro-*p*-tolylthioharnstoff beobachtet. Die Veranlassung, genannten Thioharnstoff zu untersuchen, gab uns die Angabe, welche Steudemann²⁾ über denselben macht, der Thioharnstoff habe zwei Schmelzpunkte, nämlich bei 143° und 169°, welche Thatsache auf Isomerie zurückführbar sein konnte.

Die Schmelzpunktsangabe konnten wir bis auf kleine Differenzen bestätigen, wir fanden 145° und 171°. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass wir den betr. Thioharnstoff, welcher nach Steudemann aus Phenylsenföhl und *o*-Nitro-*p*-toluidin erhalten worden war, in Händen hatten.

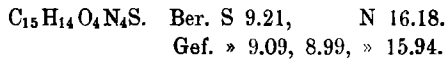
$C_{14}H_{13}O_2N_3S$. Ber. S 11.14. Gef. S. 10.94.

Um nun die Frage, ob Isomerie vorliegt oder nicht, zu entscheiden, erhitzten wir eine Probe des Thioharnstoffes bis etwas über den zweiten Schmelzpunkt. Hätte das Product, welches auf diese Weise entsteht, nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargrösse wie das Ausgangs-

¹⁾ Kjellin, diese Berichte 36, 194 [1903].

²⁾ Steudemann, diese Berichte 16, 2336 [1883].

product, dann hätte sich unsere Vermuthung bestätigt. Dies war jedoch nicht der Fall. Erhitzt man den Phenylnitrotolylthioharnstoff vorsichtig, bis er zum zweiten Male geschmolzen ist, so bemerkt man schon deutlich starken Geruch nach Phenylsenföl, und die geschmolzene Masse hinterlässt beim Behandeln mit heissem Alkohol einen gelben krystallinischen Körper, welcher bei 205° und nach Krystallisation aus Eisessig (in Alkohol ist er sehr schwer löslich) bei 207° schmilzt. Die Analyse, der Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften zeigen an, dass Di-*o*-nitro-di-*p*-tolylthioharnstoff, welcher bereits von Steudemann¹⁾ aus Nitrotolylsenföl und Nitrotoluidin sowohl, wie auch aus Nitrotoluidin und Schwefelkohlenstoff erhalten worden ist, vorliegt.



Der zweite Schmelzpunkt des Phenylnitrotolylthioharnstoffs ist also nicht der eines Isomeren desselben, sondern ist als ein Lösen des Dinitroditolylthioharnstoffs in den anderen, aber niedriger schmelzenden Zersetzungsproducten des Phenylnitrotolylthioharnstoffs anzusehen.

Noch leichter als durch Schmelzen bildet sich der Dinitroditolylthioharnstoff aus dem Phenylnitrotolylthioharnstoff durch Krystallisation des Letzteren aus Eisessig. Entgegen der Angabe von Steudemann konnten wir nicht den Phenylnitrotolylthioharnstoff aus Eisessig unverändert krystallisirt erhalten, sondern es krystallisirte zunächst stets nur Dinitroditolylthioharnstoff aus.

Auch Alkohol wirkt in geringem Grade zersetzend unter Bildung von Dinitroditolylthioharnstoff ein. Dampft man alkoholische Lösungen des Phenylnitrotolylthioharnstoffs auf dem Wasserbade ein, so bildet sich immer etwas des durch seine Schwerlöslichkeit leicht nachweisbaren Dinitroditolylthioharnstoffs.

Die soeben beschriebenen Versuche sollten damals noch auf andere, ungleichartig substituirte Thioharnstoffe übertragen werden, durch äussere Umstände wurde aber die Arbeit unterbrochen. Erst durch die Veröffentlichung des Hrn. Kjellin bin ich wieder auf dieselbe aufmerksam gemacht worden.

Durch theilweise Wiederholung obiger Versuche konnte die Richtigkeit derselben bestätigt werden, und, um ganz sicher zu gehen, habe ich den erhaltenen Dinitroditolylthioharnstoff mit dem nach Steudemann erhältlichen Thioharnstoff verglichen. Er war völlig identisch mit Letzterem.

Die Mengen des beim Schmelzen oder durch Erhitzen mit Eisessig aus dem Phenylnitrotolylthioharnstoff sich direct bildenden Dinitro-

¹⁾ Steudemann, diese Berichte 16, 2338 [1883].

ditolythioharnstoffs bleiben nach mehreren Versuchen erheblich hinter der theoretischen zurück, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Werden 5 g Phenylnitrotolythioharnstoff mit 20 g Eisessig erhitzt, so tritt zunächst Lösung ein; nach wenigen Minuten weiteren Erhitzens erstarrt jedoch das Ganze zu einem Krystallbrei von Dinitroditolythioharnstoff. 1.5 g desselben wurden erhalten. Durch Concentriren der Mutterlauge wurde ein Gemisch von Krystallen, 0.5 g, erhalten, welches zum grössten Theil aus Phenylnitrotolythioharnstoff, neben geringen Mengen Dinitroditolythioharnstoff, bestand. Ebenso liess sich aus der alkoholischen Mutterlauge des durch Schmelzen des Phenylnitrotolythioharnstoffs erhaltenen Dinitroditolythioharnstoff unveränderter Phenylnitrotolythioharnstoff isoliren.

Das Vorfinden von unverändertem Phenylnitrotolythioharnstoff in den Reactionsproducten der beiden Versuche kann nun auf zweierlei Weise erklärt werden. Einmal kann die Reaction unvollständig verlaufen sein, andererseits kann sich der Phenylnitrotolythioharnstoff aus den Spaltungsproducten — Senföl und Amin — wieder zurückgebildet haben. Ist letztere Auffassung die richtige, dann verläuft die Reaction auch in umgekehrter Richtung, und es müsste dann auch möglich sein, durch Einwirkung von Diphenylthioharnstoff auf Dinitroditolythioharnstoff den gemischten Thioharnstoff zu erhalten.

Diphenylthioharnstoff und Dinitroditolythioharnstoff wurden zu dem Zweck im molekularen Verhältniss zusammen verschmolzen und die Schmelze mit Alkohol ausgekocht. Hierbei bleibt eine gewisse Menge Dinitroditolythioharnstoff ungelöst zurück, und aus der Mutterlauge krystallisirt beim Concentriren derselben langsam Phenylnitrotolythioharnstoff aus. 0.5 g Diphenylthioharnstoff und 0.9 g Dinitroditolythioharnstoff lieferten so 0.6 g Phenylnitrotolythioharnstoff, und die Menge des zurückbleibenden Dinitroditolythioharnstoffs betrug 0.2 g. Der Rest bestand aus Spaltungsproducten.

Dieser Versuch zeigt demnach, dass die Reaction auch Gültigkeit im umgekehrten Sinne besitzt, und lässt auf ein ähnliches Verhalten anderer Thioharnstoffe schliessen. Zur Prüfung sind die Thioharnstoffe der Anilin-*o*- und -*p*-Toluidin-Reihe untersucht worden.

Di-*p*-tolythioharnstoff und Diphenyl- resp. Di-*o*-toly-Thioharnstoff.

Beim Diphenylthioharnstoff und Di-*p*-tolythioharnstoff einerseits sowohl wie beim Di-*o*-tolythioharnstoff und Di-*p*-tolythioharnstoff andererseits konnten keine gemischten Thioharnstoffe, wegen der Schwierigkeit, die Reactionsproducte von einander zu trennen, isolirt werden; jedoch ist eine Reaction hierbei anzunehmen, da auch durch 1—1 $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen der gemischten, scharf schmelzenden, aus Phenylsenföl

resp. *p*-Tolylsenföhl und dem betr. Amin erhaltenen Thioharnstoffe — Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff und *o*-Tolyl-*p*-tolylthioharnstoff — in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade Producte von sehr unscharfen Schmelzpunkten erhalten werden konnten.

Die entsprechenden Versuche wurden wie folgt angestellt. Das molekulare Gemisch der betr. Thioharnstoffe wurde mit der 8—10-fachen Menge Alkohol, d. h. einer unzureichenden Menge Alkohol, welche nöthig ist, den sehr schwer löslichen Di-*p*-tolylthioharnstoff aufzulösen, am Rückflusskühler erhitzt. Nach und nach trat Lösung ein, welche nach Verlauf von 6 Stunden in beiden Fällen eine vollständige war. Die Lösungen hatten einen nicht unangenehm süßlichen Geruch. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle zeigten sehr unscharfe Schmelzpunkte; auch aus der Mutterlauge liessen sich keine einheitlichen Körper abscheiden. Es wurde nun versucht, durch Zusammenschmelzen der molekularen Mengen der erwähnten Thioharnstoffe ein besseres Resultat zu erzielen, jedoch vergeblich. Die aus der alkoholischen Lösung der Schmelze sich abscheidenden Krystalle zeigten gleichfalls sehr unscharfe Schmelzpunkte.

Hiernach ist nun nicht direct nachgewiesen, dass wirklich Reaction zwischen den Thioharnstoffen eingetreten ist; jedoch spricht das merkwürdige Verhalten der Thioharnstoffe gegen eine unzureichende Menge Alkohol, sowie das bereits besprochene Verhalten der gemischten Thioharnstoffe beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen, wobei offenbar eine Umsetzung stattfindet, sehr dafür. Danach ist anzunehmen, dass ein Gleichgewichtszustand beim Sieden der alkoholischen Lösungen verschiedener Thioharnstoffe oder auch beim Zusammenschmelzen derselben eintritt, wie ein solcher beim Phenylnitrotolylthioharnstoff beobachtet worden ist.

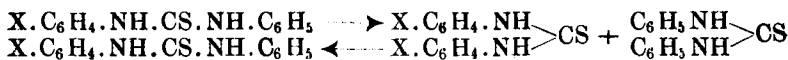
Diphenylthioharnstoff und Di-*o*-tolylthioharnstoff.

Ganz überraschend war nun die jetzt zu beschreibende glatte Bildung von Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff aus dem Diphenyl- und Di-*o*-tolyl-Thioharnstoff. Durch Zusammenschmelzen der Letzteren und sogar schon durch 1—1½-stündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung tritt quantitative Umsetzung ein. Auch diese Lösung zeigte einen eigenthümlich süßlichen Geruch. Aus 13 g Diphenylthioharnstoff, 15 g Di-*o*-tolylthioharnstoff und 100 g Alkohol erhält man leicht 26—27 g Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff von scharfem Schmp. 139°. Letzterer verändert sich nicht bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen des Thioharnstoffes.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.34, H 5.83.
Gef. » 69.18, » 6.08.

Ausserdem wurde die Identität mit auf anderem Wege erhältlichem Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch Darstellung des später noch zu beschreibenden Disulfides und dessen Acetylderivates festgestellt.

Nach den vorstehenden Versuchen ist demnach nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Thioharnstoffen:



eine umkehrbare ist und der Verlauf derselben in der einen oder anderen Richtung je von der Natur der entsprechenden Thioharnstoffe oder richtiger deren Componenten Senföl und Amin abhängt.

222. Karl Braun und Emil C. Behrendt: Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette.

(Eingegangen am 1. April 1903.)

Ueber die Rolle, welche die freiwerdenden Fettsäuren bei der fermentativen Spaltung von Fetten und Oelen spielen, finden wir in der Literatur zwei Angaben, welche in directem Widerspruch zu einander stehen. Während Green¹⁾ und Siegmund²⁾ feststellten, dass die freie Acidität der Bildung neuer Fettsäuren hinderlich sei, wiesen Connstein, Hoyer und Wartenberg³⁾ durch zahlreiche Versuche, lediglich durch Spaltung mit Hilfe von Ricin nach, dass die entstandene freie Säure nicht nur fördere, sondern dass sogar durch Zusatz geringerer Mengen organischer Säuren eine weitere Spaltung eintrete.

Der Umstand nun, dass die letztgenannten Verfasser nur Ricinusamen zur Spaltung benutzten, veranlasste uns, gleichartige Versuche mit dem, dem Ricin in physiologischer Beziehung nahestehenden Abrin zu unternehmen. Unsere ferneren Beobachtungen erstreckten sich dann auf die Brauchbarkeit des Emulsins, sowie des Glucosids von *Arctostaphylos uvae ursi*, des Arbutins.

Zuvörderst wurden die Versuche von Connstein, Hoyer und Wartenberg von uns bestätigt. Wir verfahren hierzu in der Weise, dass wir 15 ccm Ricinusöl¹⁾ mit 10 ccm 1-proc. Chloralhydratlösung vermischten und nach Zusatz von 2.5 g möglichst fein verriebenen

¹⁾ Proc. Royal Soc. 48, 370 [1890].

²⁾ Monatshefte für Chem. 11, 272 [1890]. Sitzungsberichte d. k. k. Akad. der Wissensch. Wien. Mathem.-naturwissensch. Klasse, Band C, Abth. I. Juli 1891.

³⁾ Diese Berichte 35, 3988 [1902].

⁴⁾ 15 ccm des angewandten hellgelben Ricinusöles wogen 16.6800 g.