

dampf — wenn auch schwer — flüchtiges Oel, welches ausser Stickstoff auch Brom enthält und selbst durch wiederholte längere Condensation mit Cyankalium nicht in ein bromfreies Product überzugehen vermag. Das Nähere über die Eigenschaften dieser halogenhaltigen Verbindungen wollen wir mittheilen, wenn es uns gelungen sein wird, ihre Constitution genau festzustellen.

695. J. v. Braun und E. Beschke:

Ueber die Darstellung aromatischer Sulfoharnstoffe nach der Wasserstoffsperoxyd-Methode.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906)

Vor mehreren Jahren¹⁾ hat der Eine von uns für das Anilin, *o*-Toluidin und α -Naphthylamin gezeigt, dass die bekannte Darstellungsmethode für aromatische Sulfoharnstoffe, die auf einem längeren Erwärmen primärer, aromatischer Basen mit Schwefelkohlenstoff (eventuell unter Zusatz von Alkali) beruht, dadurch sehr vereinfacht werden kann, dass man dem Gemisch von Amin und Schwefelkohlenstoff Wasserstoffsperoxyd zusetzt, worauf unter Selbsterwärmung eine sehr schnelle Bildung des Harnstoffs (neben Schwefel) erfolgt. Es wurde damals zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaction eine Hypothese entwickelt, wonach die durch Vereinigung von Base und Schwefelkohlenstoff sich bildenden dithiocarbaminsauren Salze,



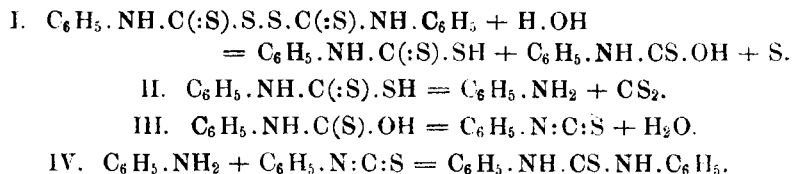
und die aus diesen durch Oxydation entstehenden Thiuramdisulfide, $R.NH.CS.S.CS.NH.R$, die Zwischenphasen der Reaction darstellen: es wurde angenommen, dass die Sulfoharnstoffe durch die intramolekulare Spaltung dieser Thiuramdisulfide sich bilden. Diese Hypothese experimentell zu begründen, gelang etwas später²⁾ insofern, als beim eingehenden Studium einer Reihe von Thiuramdisulfiden in der That gezeigt werden konnte, dass die symmetrisch-dialkylirten unter ihnen leicht einem intramolekularen Zerfall anheimfallen, der entweder 1. zu Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Dialkylsulfoharnstoff, oder 2. zu Schwefel, Schwefelwasserstoff und Senföl führt:

1. $R.NH.CS.S.S.CS.NH.R = S + CS_2 + R.NH.CS.NH.R;$
2. $R.NH.CS.S.S.CS.NH.R = S + H_2S + 2 R.N:C:S.$

¹⁾ Diese Berichte 33, 2726 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 35, 817 [1902].

Wenn dieser Zerfall auch nur an aliphatischen Repräsentanten dieser Körperklasse genau studirt werden konnte, so war es doch sehr nahelegend, anzunehmen, dass in der aromatischen Reihe die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, nur dass die Thiuramdisulfide viel zu labil sind, um als solche isolirt zu werden. An der Annahme eines intramolekularen Zerfalls möchten wir auch heute noch festhalten, nachdem kürzlich von Fromm¹⁾ eine abweichende Ansicht über diese Reaction entwickelt worden ist.

Von der Annahme ausgehend, dass alle Disulfide von der allgemeinen Formel $R.(X):C.S.S.C(:X).R$, wie z. B. Thiuramdisulfid, $NH_2.(S):C.S.S.C(:S).NH_2$, unter Schwefelabscheidung hydrolytisch »mehr oder minder leicht zersetzt werden« und »dass noch empfindlicher als das Thiuramdisulfid seine Substitutionsproducte gegen Wasser sind«, glaubt Fromm, dass die Bildung des Diphenylsulfoharnstoffs aus dem hypothetischen Diphenylthiuramdisulfid durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden muss:



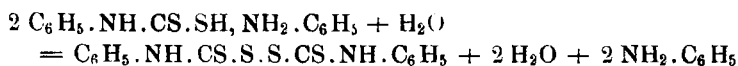
Hierzu ist erstens zu bemerken, dass die Behauptung, die substituirten Thiuramdisulfide seien noch empfindlicher gegen Wasser als das Thiuramdisulfid selbst, in dieser allgemeinen Fassung jedenfalls nicht den Thatsachen entspricht: die tetraalkylirten Thiuramdisulfide sind gegen Wasser, ja z. Th. auch gegen wässrige Säuren und Alkalien, ausserordentlich beständig; auch wässrige Aminlösungen greifen sie so gut wie garnicht an, während sie im Gegentheile von Aminen bei Ausschluss von Wasser mit grösster Leichtigkeit unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung angegriffen werden²⁾.

Was zweitens die specielle Vorstellung über die Art der hydrolytischen Spaltung des Diphenylthiuramdisulfids anlangt, so lässt sie sich direct bei der durchaus hypothetischen Natur der hierbei entstehenden Producte weder beweisen noch widerlegen; indirect spricht

¹⁾ Ann. d. Chem. 349, 144 [1906].

²⁾ Der einzige Körper, mit welchem sie auch in grosser Verdünnung lebhaft, zuweilen stürmisch, reagiren, ist Hydroxylamin. Wir sind leider durch andere Arbeiten bis jetzt davon abgehalten worden, diese merkwürdige Reaction, bei welcher aus dem Disulfidmolekül quantitativ ein Atom Schwefel in elementarer Form abgespalten wird, näher zu studiren, hoffen aber, bald auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

gegen ihre Richtigkeit: 1. Die Ueberlegung, dass die Dithiocarbaminsäure, $C_6H_5.NH.CS.SH$, sich wohl mit dem bei der Oxydation des Dithiocarbamats, $C_6H_5.NH.CS.SH, NH_2.C_6H_5$, neben dem Disulfid entstehenden Anilin:



wieder zum Dithiocarbamat vereinigen würde, welches von neuem den Oxydationsprocess durchmachen müsste, sodass im Endresultat nach Gleichung III Senföl und Schwefel als einzige Reaktionsproducte auftreten sollten. 2. spricht gegen ihre Richtigkeit die Tatsache, dass die Fromm'schen Gleichungen dem steten Auftreten von Schwefelwasserstoff neben dem Schwefel und Sulfoharnstoff¹⁾ keine Rechnung tragen (irrhümlicherweise behauptet Fromm, dass von dem Einen von uns bei der Oxydation mit wässrigem Wasserstoff-superoxyd Diphenylsulfoharnstoff, Schwefel und Schwefelkohlenstoff beobachtet worden wären).

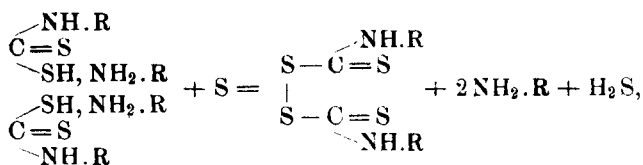
Es mag sein, dass bei dem oxydativen Sulfoharnstoff-Bildungsprocess in kleinem Umfang thatsächlich eine hydrolytische Spaltung des intermediär gebildeten Thiuramidisulfids stattfindet, ebenso wie vielleicht in geringem Betrage dithiocarbaminsaures Salz direct unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung in den Thioharnstoff übergeht. Für am besten den Gesamtprocess erklärend müssen wir nach wie vor unsere alte, experimentell gestützte Annahme des intramolekularen Thiuramidisulfid-Zerfalles halten.

Wir möchten im Anschluss hieran auch noch auf eine in der Literatur verzeichnete Beobachtung hinweisen, die zu unserer Reaction offenbar in viel näherer Beziehung steht, als es auf den ersten Blick erscheinen könnte: Vor sieben Jahren fand Hegershoff²⁾, dass die Vereinigung aromatischer Amine mit Schwefelkohlenstoff zu Sulfoharnstoffen unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung ganz ausserordentlich durch Zusatz von Schwefel beschleunigt wird; die Wirkung des Schwefels, der sich nach Beendigung der Umsetzung in der Reaktionsmasse unverändert vorfindet, wurde von Hegershoff als »katalytische« definiert, derart »dass vielleicht zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches sofort wieder Schwefel unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoff-Abspaltung freimacht«. Wir glauben nun, dass diese »katalytische« Wirkung des Schwefels verständlich erscheint, wenn man annimmt, dass er ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd auf die intermediär aus Amin und Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Diese Berichte 35, 824 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 2244 [1899].

entstehenden Dithiocarbamate oxydirend — unter Uebergang in Schwefelwasserstoff — einwirkt:



und da bei der Disulfidspaltung Schwefel wieder gebildet wird, so muss — im Einklang mit den Beobachtungen Hugershoff's — schon eine sehr kleine Menge Schwefel genügen, um der Umsetzung zwischen Amin und Schwefelkohlenstoff ein schnelleres Tempo zu verleihen. Es ist zugleich auf der anderen Seite verständlich, dass bei der geringen Oxydationskraft des Schwefels die durch ihn verursachte Reactionsbeschleunigung eine geringere sein muss, als die z. B. durch Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bedingte: in der That fand ja Hugershoff, dass Amine, die nach unseren Beobachtungen durch Wasserstoffsuperoxyd in einigen Minuten quantitativ in Sulfoharnstoffe verwandelt werden (Anilin, *o*-Toluidin, α -Naphtylamin und die in dieser Mittheilung beschriebenen: *p*-Toluidin und *p*-Phenetidin), zu dieser Umwandlung mit Hilfe von Schwefel eines ein- bis zwei-stündigen Kochens bedürfen.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher bei den drei von uns bis jetzt untersuchten Beispielen die Thioharnstoff-Bildung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verläuft, schien es uns lohnend, die Reaction an weiteren Beispielen zu studiren, und wir sind hierbei zu ausserordentlich günstigen Resultaten gekommen: bei einer Reihe primärer aromatischer Amine hat sich nicht nur gezeigt, dass die Sulfoharnstoff-Bildung vielfach dort leicht und schnell erfolgt, wo man es ohne Zusatz des Oxydationsmittels mit einer träge und unvollständig verlaufenden Reaction zu thun hat, sondern es hat sich auch als möglich erwiesen, Sulfoharnstoffe dort zu erhalten, wo ein blosses Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff überhaupt nicht zum Ziele führt, und wo man bis jetzt die Einwirkung von Thiophosgen hat zur Hilfe nehmen müssen. Freilich ist auch bei der Wasserstoffsuperoxyd-Methode die Geschwindigkeit der Reaction nicht immer gleich gross und sinkt zuweilen ziemlich stark, auch konnten wir Fälle beobachten, in denen die Reaction ganz ausbleibt; immerhin ist ihr Anwendungsgebiet ein grösseres, als nach dem alten Verfahren, vor dem sie ferner den Vorzug der weit bequemerer Ausführbarkeit besitzt, und wir glauben daher, dass sie in zahlreichen Fällen in die Laboratoriums-praxis eingeführt zu werden verdient.

In die Ursachen, welche das Ausbleiben oder das langsamere Eintreten der Reaction in verschiedenen Fällen bedingen, konnten wir leider keinen ganz klaren Einblick erlangen: selbstverständlich erscheint es uns, dass keine Sulfoharnstoff-Bildung bei ganz schwach basischen Aminen, wie es die Nitraniline sind, beobachtet werden konnte; weniger klar ist es uns hingegen, weshalb Verbindungen wie *p*-Amidobenzophenon, *o*- und *p*-Amidobenzamid beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsperoxyd vollkommen unverändert bleiben, während z. B. *p*-Amidobenzylcyanid, *o*- und *p*-Amidobenzoesäureester die Sulfoharnstoffe liefern.

Die Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern beeinflussen die Geschwindigkeit der Reaction in einer Weise, die so eigenartig ist, dass sie gar kein Vorhersagen gestattet: während alle Anilinderivate, in denen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Alkylreste ersetzt sind, momentan reagiren, während wir dasselbe Verhalten beim *p*-Anisidin und *p*-Phenetidin wiederfinden, reagirt *o*-Anisidin merklich langsamer; während beim *m*-Chlor-, *m*- und *p*-Brom-, *p*-Jod-Anilin die Reaction in mehreren Stunden zu Ende geführt werden kann, müssen beim *o*- und *p*-Chloranilin die Componenten mehrere Tage auf einander einwirken, bis die Umsetzung zu Ende ist.

Da sich die Reaction in einem inhomogenen Medium abspielt, so wird sie naturgemäss von der mehr oder weniger innigen Durchmischung, von der geringeren oder grösseren Löslichkeit der ursprünglich vorhandenen oder neu entstehenden Producte abhängig sein; und eben weil sich diese Factoren geltend machen müssen, ist es nicht leicht, aus den beobachteten Thatsachen Schlüsse auf den Einfluss zu ziehen, den die specifische Natur und die räumliche Anordnung der Substituenten ausüben. Durch kleine, passend gewählte Zusätze wird es daher vielleicht hier und da möglich sein, das Tempo der Umsetzung zu beschleunigen. Wir geben nun im Folgenden eine Auswahl aus den von uns bisher untersuchten Beispielen für den Verlauf der Reaction, wobei wir bemerken möchten, dass die Arbeitsmethode im allgemeinen die folgende war: zwei Moleküle Amin (in der Regel nahmen wir 5 g) wurden in etwas Wasser suspendirt, mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff und einer 3-procentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd versetzt und geschüttelt, bis die Reaction, während welcher das ursprünglich mehr oder weniger flüssige Gemisch von Base und Schwefelkohlenstoff fest wurde, zu Ende war; wegen der in geringem Betrage stattfindenden Schwefelwasserstoff-Entwicklung muss — namentlich bei Basen, die schnell reagiren — der Stopfen des Gefässes von Zeit zu Zeit gelüftet werden. (Bei präparativem Arbeiten mit Aminen, die langsam reagiren, ist es, falls man keine Schüttelmaschine zur Verfügung hat, nicht unbedingt nöthig, dauernd bis zur Beendigung der Reaction zu

schütteln; es genügt, ohne dass die Dauer der Umsetzung dadurch sehr verlängert wird, wenn man das Reaktionsgemisch ruhig sich selbst überlässt und nur von Zeit zu Zeit umschüttelt.) Das feste Reaktionsproduct wird abfiltrirt, zur Entfernung eventuell unverbrauchter Base mit verdünnter Säure verrieben, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die neben dem Schwefel vom Schwefelkohlenstoff aufgenommenen (in der Regel geringen) Mengen des Sulfoharnstoffs werden dem nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibenden Rückstand durch etwas Alkohol entzogen, mit der Hauptmenge vereinigt und der Sulfoharnstoff durch Umkrystallisiren (aus Alkohol oder Aceton) gereinigt.

Im Benzolkern alkylierte Aniline.

m- und *p*-Toluidin verhalten sich dem früher beschriebenen *o*-Toluidin ganz analog; man erhält in beiden Fällen unter Erwärmung ein sehr schnell fest werdendes Oel, welches fast keine Ausgangsbasis mehr enthält und lediglich aus einem Gemisch von Schwefel und *m*-Ditolyl-sulfoharnstoff (Schmp. 111°) resp. *p*-Ditolyl-sulfoharnstoff (Schmp. 176°) besteht. Von diesen Sulfoharnstoffen bildet sich der *m*-substituirte nach Weith und Landolt¹⁾ durch mehrtägiges Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und *m*-Toluidin, der *p*-substituirte nach Sell²⁾ in analoger Weise aus *p*-Toluidin; nach Hegershoff entsteht er durch 1—2-stündiges Kochen der Componenten bei Gegenwart von Schwefel.

Cumidin, *iso*-C₃H₇.C₆H₄.NH₂, liefert im Verlauf von wenigen Minuten in ganz analoger Weise den bis jetzt, wie es scheint, noch nicht dargestellten Dicumyl-thioharnstoff, welcher in Alkohol schwer löslich ist und daraus in weissen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 149° krystallisirt.

0.1234 g Subst.: 10.3 ccm N (21°, 759 mm).

(C₃H₇.C₆H₄.NH)₂CS. Ber. N 8.97. Gef. N 9.3.

Die Ausbeute ist quantitativ.

α-*m*-Xylidin, (CH₃)₂C₆H₃.NH₂, reagirt mit derselben Leichtigkeit und Ausbeute wie Cumidin. Für den in Alkohol gleichfalls schwer löslichen Dixylyl-sulfoharnstoff fanden wir den kürzlich von Cramer³⁾ angegebenen Schmp. 152°.

Auch das in der Methylgruppe cyanirte *p*-Toluidin, das *p*-Amidobenzylcyanid, CN.CH₂.C₆H₄.NH₂, reagirt fast momentan, wenn man es mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsperoxyd zusammenbringt. Die erst sich verflüssigende, dann schnell erstarrende Masse

¹⁾ Diese Berichte 8, 718 [1875]. ²⁾ Ann. d. Chem. 126, 160 [1863].

³⁾ Diese Berichte 34, 2601 [1901].

wird nach der Extraction des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff in Aceton gelöst und der bisher noch nicht erhaltene ω -Dicyanditolythioharnstoff durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in glänzenden, weissen Nadeln gefällt. Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 191° .

0.1905 g Sbst.: 0.4625 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$(\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$. Ber. C 66.66, H 4.57.

Gef. » 66.21, » 4.40.

Auch hier kam die Ausbeute der theoretischen nahe.

Im Benzolkern durch Halogen substituirte Amine.

Bringt man *o*-Chloranilin mit Schwefelkohlenstoff und wässrigem Wasserstoffsperoxyd zusammen, so findet keine Erwärmung statt, und erst nach Verlauf von ein paar Tagen erstarrt das in der Flüssigkeit suspendirte Oel zu einem gelblichen Kuchen, in welchem ausser einer kleinen Menge nicht in Reaction getretener Base nur Schwefel und der Di-*o*-chlorphenylthioharnstoff enthalten sind. Der Letztere ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 133° .

Das *o*-Chloranilin gehört zu denjenigen aromatischen Basen, die bei der directen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff sich nicht zu Sulfoharnstoffen umsetzen. Wie vor einiger Zeit Grosch¹⁾ gefunden hat, beschränkt sich die Einwirkung der beiden Körper aufeinander auf die Bildung einer flüssigen Verbindung, welche die Merkmale des Dithiocarbamats, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$, aufweist, und selbst beim Erwärmen auf 200° findet keine Sulfoharnstoff-Bildung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt. Grosch stellte in Folge dessen den gechlorten Thioharnstoff durch Behandlung des *o*-Chloranilins mit Thiophosgen dar und fand für ihn den Schmp. 141° . In Folge der nicht unbedeutenden Abweichung, welches unser Präparat im Schmelzpunkt zeigte, haben wir es mehrfach umkrystallisirt, konnten aber keine Erhöhung des Schmelzpunktes erzielen, fanden auch bei der Analyse, dass wir ein durchaus reines Präparat unter den Händen hatten:

0.1502 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0508 g H_2O . — 0.1682 g Sbst.: 0.1638 g AgCl , 0.1376 g BaSO_4 .

$(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$. Ber. C 52.52, H 3.36, Cl 23.90, S 10.77.

Gef. » 52.42, » 3.75, » 24.08, » 11.17.

m-Chlor-anilin reagirt im Gegensatz zur *o*-Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsperoxyd unter merklicher Erwärmung, ein vollständiges Festwerden des Reactionsproductes und

¹⁾ Diese Berichte 31, 1088 [1898].

vollständige Ausnützung der Base für die Harnstoffbildung erfolgt aber erst nach einigem Stehen. Der Di-*m*-chlorphenyl-thioharnstoff, der sich in heissem Alkohol als leicht löslich erwies, zeigte den bereits von Hofmann¹⁾ beobachteten Schmp. 123°.

Beim *p*-Chloranilin ist der Reactionsverlauf wieder derselbe wie beim *o*-Chloranilin. Das nach mehrtägigem Stehen fest gewordene Reactionsproduct lieferte den bereits bekannten, bei 168° schmelzenden Di-*p*-chlorphenylthioharnstoff, den vor Jahren Losanitsch²⁾, sowie Beilstein und Kurbatow³⁾ durch mehrtägiges Kochen von *p*-Chloranilin und Schwefelkohlenstoff dargestellt haben.

m-Bromanilin reagirt viel leichter als *o*- und *p*-Chloranilin und noch etwas leichter als *m*-Chloranilin. Der noch unbekannte Di-*m*-bromphenyl-thioharnstoff, welcher sich nach Verlauf von einigen Stunden in quantitativer Ausbeute bildet, ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln vom Schmp. 128°.

0.2462 g Sbst.: 0.3662 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 0.1700 g AgBr, 0.1042 g BaSO₄.

(Br.C₆H₄.NH)₂CS. Ber. C 40.41, H 2.58, Br 41.50, S 8.27.

Gef. » 40.56, » 3.04, » 41.31, » 8.17.

Auch das *p*-Bromanilin setzt sich quantitativ erst nach Verlauf mehrerer Stunden zu dem in Alkohol schwer löslichen Di-*p*-bromphenyl-thioharnstoff vom Schmp. 180° um. Beim direkten Erhitzen von *p*-Bromanilin mit Schwefelkohlenstoff ist die Reaction, wie Dennstedt⁴⁾ vor Jahren gefunden hat, eine äusserst träge verlaufende; der Reactionsverlauf gestaltet sich schneller bei Zusatz von etwas Natronlauge, doch ist dann die Ausbeute — wahrscheinlich zufolge von Nebenreactionen — eine wenig befriedigende.

Als letztes Beispiel aus der Gruppe der halogen-substituirten Aniline möge das *p*-Jodanilin Erwähnung finden. Es reagirt etwas langsamer als das *p*-Bromanilin, und das nach eintägigem Stehen festgewordene Reactionsproduct enthält noch etwas unverbrauchte Base. Für den Sulfoharnstoff, der auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist, und den wir deshalb durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser reinigten, fanden wir den Schmp. 181°.

0.1972 g Sbst.: 11.2 ccm N (24°, 753 mm). — 0.1894 g Sbst.: 0.1852 g AgS.

(J.C₆H₄.NH)₂CS. Ber. N 5.83, J 52.91.

Gef. » 6.27, » 52.79.

¹⁾ Diese Berichte 13, 13 [1880].

²⁾ Diese Berichte 5, 156 [1872].

³⁾ Ann. d. Chem. 176, 47 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte 13, 230 [1880].

Losanitsch (l. c.), der die Verbindung durch dreitägiges Kochen von *p*-Jodanilin mit Schwefelkohlenstoff erhielt, giebt für sie den etwas niedrigeren Schmelzpunkt 173° an.

Im Benzolkern durch sauerstoffhaltige Reste substituirte Aniline.

p-Anisidin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, reagirt mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd mit derselben Leichtigkeit wie Anilin. Der Dianisyl-sulfoharnstoff ist auch in kochendem Alkohol wenig löslich und stellt feine glänzende Nadelchen vom Schmp. 188° dar. Salkowski¹⁾, der die Verbindung, wie es scheint in schlechter Ausbeute, aus Anilidin und Schwefelkohlenstoff gewonnen hat, giebt den nahe liegenden Schmp. 185° an. Merklich langsamer als die *p*-Verbindung reagirt das *o*-Anisidin. Es bedarf eines längeren Schüttelns, um die Base vollständig in den Sulfoharnstoff überzuführen, den man, nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit verdünnter Säure und dann mit Schwefelkohlenstoff, sofort in weisser, reiner Form bekommt, während beim Kochen des Anisidins mit Schwefelkohlenstoff (unter Zusatz von Kali) eine harzige Masse resultirt, aus der man erst durch öfteres Umkrystallisiren den Sulfoharnstoff rein isoliren kann²⁾.

Das *p*-Phenetidin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, gehört zu den wenigen aromatischen Aminen, deren dithiocarbaminsaure Salze sich isoliren lassen³⁾. Das, wie Hegershoff⁴⁾ beobachtet hat, in der Kälte beständige Dithiocarbamat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, wird durch Zusatz von Schwefel unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung schnell in den Diphenetidyl-sulfoharnstoff verwandelt. Eine fast momentane Reaction tritt ein, wenn man das fertige dithiocarbaminsaure Salz oder das Gemisch von Base und Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffsperoxyd durchschüttelt — und wenn man eine zu starke Erwärmung verhindert (damit das Dithiocarbamat nicht von selbst unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung in den Sulfoharnstoff übergeht), so kommt nicht nur die Menge des Harnstoffs, sondern auch die des Schwefels der berechneten nahe.

Anthranilsäure-methylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ (1:2) und *p*-Amidobenzoësäure-äthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (1:4), setzen sich ganz unerwartet mit Schwefelkohlenstoff mit einer Langsamkeit um, die an das Verhalten des *o*- und *p*-Chloranilins erinnert. Man erhält die Sulfoharnstoffe, wenn man in beiden Fällen das —

¹⁾ Diese Berichte 7, 1012 [1874].

²⁾ Mühlhäuser, Ann. d. Chem. 207, 246 [1881].

³⁾ Hegershoff, Dissertation, Heidelberg 1894, S. 39.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2347 [1899].

auch nach mehrtägigem Stehen noch halb feste — Product der Reaction in der üblichen Weise mit verdünnter Säure und Schwefelkohlenstoff behandelt, und zwar bilden sie sich in fester weisser Form; sie schmolzen aber nicht ganz constant und ergaben auch nach mehrfachem Umkrystallisiren keine völlig stimmenden Analysenwerthe. Charakteristisch für den Harnstoff aus Anthranilsäuremethylester ist der Umstand, dass er in zwei von einander verschiedenen Modificationen: einer weissen in Alkohol leicht löslichen und einer gelben in Alkohol schwer löslichen (die sich aus der ersten durch Behandlung mit Alkohol-Aether bildet) existirt. Mit der Untersuchung dieser Isomerie und der Ausdehnung unseres Beobachtungsmaterials auf andere aromatische Amidoester gedenken wir uns noch eingehender zu befassen.

696. A. Windaus und A. Hauth: Ueber Stigmasterin, ein neues Phytosterin aus Calabar-Bohnen.

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 26. November 1906.)

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Beneké¹⁾, sowie von Hesse²⁾ über das Vorkommen cholesterinartiger Substanzen in den Pflanzen, sind eine grosse Anzahl von »Phytosterinen« aus verschiedenen Materialien isolirt worden. Die meisten derselben sind im specifischen Drehungsvermögen und im Schmelzpunkt einander so ähnlich, dass es nach Ritter³⁾ fraglich erscheint, ob sie sämtlich chemische Individuen darstellen, oder ob nicht die geringen Differenzen darauf zurückzuführen sind, dass die untersuchten Präparate noch Verunreinigungen enthielten. »So ist es z. B. denkbar, dass manche von den untersuchten Phytosterin-Präparaten Gemenge zweier verschiedener Phytosterine waren und nur deshalb verschiedene Eigenschaften zeigten, weil sie die Gemengtheile in ungleichen Quantitäten enthielten.«

Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage hat uns die Untersuchung des Phytosterins aus Calabar-Bohnen geliefert, das uns die Firma E. Merck nach dem Verfahren von Hesse⁴⁾ dargestellt hat.

Das uns gelieferte Phytosterin entsprach in Bezug auf Schmp. (133°) und Drehungsvermögen den Angaben von Hesse. Um zu prüfen, ob das Präparat rein und einheitlich sei, oder ob es sich in mehrere verschieden hoch schmelzende Bestandtheile zerlegen lasse, schüttelten wir es mit geringen, zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Lösungsmittel (Alkohol, Petroläther, Aceton) und bestimmten

¹⁾ Ann. d. Chem, 122, 249.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 175.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 431.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 192, 175.