

mit Jodjodkalium nicht, auch die geringste Spur Chinolin entdeckt werden<sup>1)</sup>).

Da das Chinolin im Harn nicht erscheint, so erlangt meine in der vorigen Abhandlung (S. 183) ausgesprochene Vermuthung, dass das Chinolin als eine Pyridincarbonsäure in den Harn übergehen dürfte, erhöhte Wahrscheinlichkeit. Sowie Chinolin künstlich durch Kaliumpermanganat zu einer Pyridindicarbonsäure oxydirt wird, so kann möglicherweise dasselbe auch in der Blutbahn geschehen, und zwar bei der fieberhaft erhöhten Bluttemperatur noch leichter als beim Gesunden.

Von diesen Pyridincarbonsäuren ist es nun höchst wahrscheinlich, dass auch sie sämmtlich antiseptisch wirken, wenn aus der Uvitoninsäure d. i. Methylpyridindicarbonsäure der Schluss gestattet ist, welche nach C. Böttinger „im hohen Maasse antiseptisch ist und die Salicylsäure sicher verdrängen würde, wenn sie billiger beschafft werden könnte.“<sup>2)</sup>

Die Methylgruppe wie im Allgemeinen die Alkoholradikale dürften die antiseptische Wirksamkeit hier in ähnlicher Weise erhöhen, wie dies für Salicylsäure und Phenol bekannt ist. So ist Methylsalicylsäure stärker antiseptisch als Salicylsäure, desgleichen Thymol und Carvol (d. h. Methylpropylphenole) stärker als Phenol.

### 329. B. Rathke: Ueber Derivate und Constitution des Schwefelharnstoffs.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Vor zwei Jahren theilte ich die Beobachtung mit<sup>3)</sup>, dass solche Substanzen, welche die Atomgruppe CS mit dem Anilinrest  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  verbunden enthalten, von Kalilauge gelöst werden — so die aromatischen Schwefelharnstoffe und das Phenylthiurethan (Phenylxanthogenamid). Es lag schon damals in meiner Absicht, die hierbei entstehenden Metallverbindungen, sowie diejenigen Substanzen, welche bei Ersetzung des Metalls durch ein Alkoholradikal aus ihnen sich

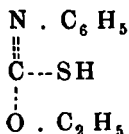
<sup>1)</sup> Weniger empfindlich und sicher wäre der direkte Nachweis des Chinolins im normalen Harn. Hierbei ist zu bemerken, dass Pikrinsäure, Sublimat, Kaliumquecksilberjodid, salzsaures Ferrocyankalium, meist auch Jodjodkalium ohne Weiteres angewendet werden können, nicht aber Phosphormolybdänsäure, welche im Harn eine reichliche, schmutzig grünlichgelbe Fällung (bedingt durch Kreatinin, Ammonsalze u. s. w.) erzeugt, während die darüber stehende Flüssigkeit durch Reduktion der Molybdänsäure sich grün färbt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 67.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII.

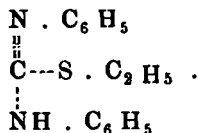
würden ableiten lassen, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die Arbeit wurde indess theils durch Mangel an Zeit, theils durch andere persönliche Verhältnisse verzögert. Inzwischen ist für das Phenylthiurethan die Untersuchung von Liebermann <sup>1)</sup> durchgeführt worden, und auch über das Methyl- und Aethylderivat des Diphenylschwefelharnstoffs findet sich in dem letzten Hefte dieser Berichte <sup>2)</sup> bereits eine kurze Mittheilung von W. Will. Trotzdem dürfen meine Beobachtungen über die letzte Verbindung wohl noch einiges Interesse beanspruchen, um so mehr, als sie auch auf bemerkenswerthe Umwandlungsprodukte geführt haben. Die Untersuchung der letzteren, welche noch nicht abgeschlossen ist, wird von Herrn Dr. H. Biedermann fortgeführt werden, dem ich auch einige der hier mitzutheilenden Analysen verdanke.

Wie Liebermann gezeigt hat, vermag das Phenylthiurethan unter Verlust von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom eines einwerthigen Metalls aufzunehmen, welches dann weiter durch ein Alkoholradikal ersetzt werden kann. Wie Liebermann nachgewiesen hat, ist letzteres in dem Produkt an den Schwefel gebunden und scheidet mit ihm zusammen als Mercaptan aus, wenn die Verbindung durch Kalilauge zerlegt wird. Entweder nimmt also das eintretende Metall, resp. Radikal, nicht die gleiche Stelle ein, welche das austretende Wasserstoffatom inne hatte; oder man ist zu der Annahme genöthigt, dass das Phenylthiurethan entgegen der bisherigen Vorstellung die Constitution



besitzt; — eine Frage, welche Liebermann in der That offen lässt.

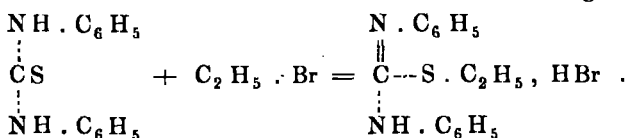
Ganz ähnlich liegt nun die Sache bei den Schwefelharnstoffen. Das Sulfocarbanilid geht durch Austritt von Wasserstoff und Eintritt der Aethylgruppe über in eine Base von der Constitution



<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 207, S. 121; diese Berichte XIII. Liebermann hat meine oben citirte Mittheilung offenbar übersehen; nicht nur, meint er, dass die Löslichkeit des Phenylthiurethans in alkalischen Flüssigkeiten bisher unbemerkt geblieben sei, sondern er nimmt auch irrthümlicher Weise an, dass die Schwefelharnstoffe in Alkalien unlöslich seien (S. 166). Ich hebe das deshalb hervor, weil Liebermann hierin ein Argument gegen die Annahme der Schwefelwasserstoffgruppe in den Schwefelharnstoffen erblickt, welches Argument somit hinfällig wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1489.

Entsprechende Metallverbindungen aus der Lösung des Sulfo-carbanilids in Alkalilauge zu isoliren, vermochte ich zwar nicht, ebenso wenig wie es Liebermann bei dem Thiurethan gelang, doch kann ihre Existenz nicht wohl bezweifelt werden. Das Alkalimetall durch ein Schwermetall zu ersetzen, ist hier auch nicht möglich, weil dann sofort eine Zersetzung und Ausscheidung von Schwefelmetall stattfindet. — Zu dem Aethylderivat gelangte ich zuerst, indem ich 1 Molekül des Harnstoffs unter Zusatz von 1 Molekül Jodäthyl in warmem Alkohol löste, und dann die alkoholische Lösung von 1 Molekül Kaliumhydroxyd hinzufügte. Indem zunächst die Kaliumverbindung entsteht, welche dann sogleich mit dem Jodäthyl sich umsetzt, erhält man unter beträchtlicher Erwärmung die oben bereits erwähnte basische Substanz, welche nach Zusatz von Wasser als ein farbloses Oel ausfällt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Auf diese Weise dargestellt, ist sie indess sehr unrein; ein erheblicher Theil wird nämlich sogleich durch das Alkali zersetzt in Mercaptan und Carbanilid, welches dem Produkt sich beimischt nebst einem Antheil des Sulfocarbanilids, welcher unangegriffen blieb. Sehr glatt gewinnt man dagegen die Substanz in Gestalt ihrer Salze, wenn man Diphenylschwefelharnstoff mit Bromäthyl oder Jodäthyl unter Zusatz von etwas Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler digerirt:



Man extrahirt mit vielem kochenden Wasser und zersetzt die Lösung mit der erforderlichen Menge von kohlensaurem Natron, indem man einige Zeit kocht, damit nicht von dem Oele eingeschlossenes Salz der Zersetzung entgehe. Ein grösserer Ueberschuss des Carbonats ist zu vermeiden, noch weniger darf man kaustisches Alkali anwenden, weil dadurch sogleich eine Spaltung bewirkt wird, welche sich durch Auftreten eines heftigen Mercaptangeruchs verräth, der ganz überhaupt nicht zu vermeiden ist. — Da das Jodhydrat selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist und überdies durch Licht und Luft leicht unter Bildung eines unlöslichen Polyjodids zersetzt wird, so ist es zweckmässiger, das Bromhydrat darzustellen, indem man vom Bromäthyl ausgeht. Doch ist auch dieses, wie überhaupt alle Salze, beim Erhitzen der wässrigen Lösung nicht ganz beständig, vielmehr spaltet sich ein Theil in freie Säure und die Basis, welche in Oeltröpfchen niederfällt.

Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Basis krystallisirt in farblosen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und anderen Lösungsmitteln, sowie in

den meisten Säuren leicht löslich sind. Sie besitzt einen schwachen, etwas unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt nach meiner Beobachtung bei  $73^{\circ}\text{C}$ . (Will giebt  $79^{\circ}$  an.) Die Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	70.33	70.06	—	—	— pCt.
H	6.25	6.02	—	—	—
N	10.94	—	11.12	11.36	—
S	12.50	—	—	—	12.88

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und wird leicht in ziemlich grossen Krystallen, anscheinend des rhombischen Systems, erhalten, welche wasserfrei sind. (Cl gefunden 11.92, 11.99; berechnet 12.13 pCt.) Schwerer löslich ist das Bromhydrat, noch bedeutend schwerer das Jodhydrat, welches letztere mit 1 Molekül Wasser krystallisiert. (In dem über Schwefelsäure getrockneten, fast weissen Salz wurde gefunden 31.97 pCt. J, berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$  31.59 pCt. J.) In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Die Lösungen und auch das feste Salz verändern sich, besonders beim Erwärmen, leicht unter Bildung eines Polyjodids. Letzteres fällt als brauner, krystallinischer Niederschlag, wenn die wässrige Lösung des Jodhydrates mit Jodjodkalium versetzt wird. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und schießt daraus in grossen, glänzenden, dunkelgefärbten Krystallen an.

Das salpetersaure Salz ist mässig leicht löslich und krystallisiert gut in dünnen Prismen. Das sehr leicht lösliche schwefelsaure Salz krystallisiert etwas schwierig in kuglig vereinigten Nadelchen.

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so scheidet sich ein fast unlösliches Doppelsalz krystallinisch aus, welches unter der Flüssigkeit schmilzt, wenn es mit derselben zum Kochen erhitzt wird. Auch im trockenen Zustande erfährt es schon unter  $100^{\circ}$  eine Schmelzung oder Sinterung, worauf es dann bei  $100-110^{\circ}$  nur langsam sein Krystallwasser verliert.

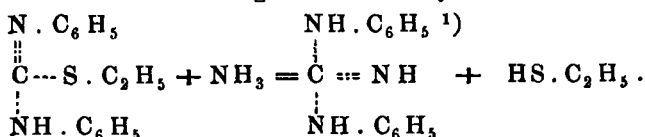
Es hat die Zusammensetzung  $2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}, \text{HCl}) + \text{Pt Cl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In dem über Schwefelsäure getrockneten Salz wurde gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	37.62	37.36	—
H	3.76	4.45	—
Pt <sup>1)</sup>	20.32	20.46	20.39
H <sub>2</sub> O	3.77	—	3.76

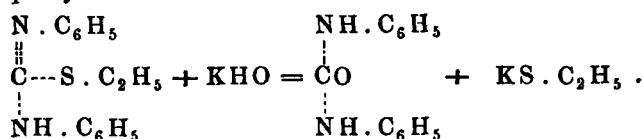
<sup>1)</sup> Pt = 194.46.

Verdünnte Essigsäure muss, um die Base zu lösen, in grossem Ueberschuss angewendet werden. Dadurch, wie durch die theilweise Zersetzung, welche die Salze auch der starken Säuren beim Erwärmen ihrer Lösungen erleiden, wird die Substanz als eine schwache Basis charakterisirt. Immerhin tritt die basische Natur sehr viel bestimmter hervor, als bei den aromatischen Schwefelharnstoffen, welche zwar in concentrirter Salzsäure löslich sind, aber doch keine eigentlichen Salze bilden (bis auf das Platindoppelsalz des Monophenylschwefelharnstoffs).

Die alkoholische Lösung der Base giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht schwärzt; mit essigsaurem Blei in der Hitze wie in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen unter Zusatz von Kali nicht schwarzes Schwefelblei, sondern gelbes Bleimercaptid. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak tritt sogleich etwas Mercaptan auf, das, ausser an dem Geruch, an der Gelbfärbung eines in die Dämpfe gehaltenen Bleipapiers erkannt wurde; doch vollendet sich die Umsetzung nur schwer. Als im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt wurde, ging die Substanz in Diphenylguanidin über, welches aus der Lösung in schönen Krystallen erhalten wurde:



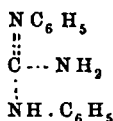
Mit alkoholischem Kali im Wasserbade erwärmt, giebt die Substanz leicht Kaliummercaptid (durch essigsaures Blei nachgewiesen) und Diphenylharnstoff:



Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) wird die Base nicht merklich angegriffen.

Von Interesse ist die Einwirkung der Halogene. Behandelt man die wässrige Lösung des Chlor- oder Bromhydrates mit resp. Chlor

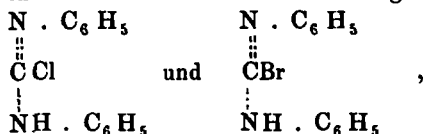
<sup>1)</sup> Oder vielleicht:



Es ist unbekannt, welche der beiden Formeln dem Diphenylguanidin zukommt.

oder Brom, so wird die Atomgruppe  $S \cdot C_2H_5$  in Form von Aethylsulfonsäure herausgenommen, und es fällt ein chlor- oder bromhaltiger Körper aus, welcher, in Wasser unlöslich, aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt werden kann.

Wahrscheinlich entstehen zuerst die Verbindungen



doch geht die Einwirkung leicht weiter. Die Untersuchung dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen, und müssen dieselben einer weiteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Ebenso die trockene Destillation der Base. Bei solcher spaltet sich die von Will aus Jodmethyl und Diphenylschwefelharnstoff erhaltene Base nach dessen Angabe in Mercaptan und Carbodiphenylimid; bei der Aethylbase beobachtete ich eine andere Zersetzung.

Was nun die in letzter Zeit mehrfach erörterte Constitution des Schwefelharnstoffs betrifft, so mehren sich, wie mir scheint, die Gründe

für Annahme der unsymmetrischen Formel  $\begin{array}{c} NH \\ || \\ C \cdots SH. \\ | \\ NH_2 \end{array}$  Wenn der Di-

phenylschwefelharnstoff, mit Silbersalz in saurer oder ammoniakalischer Lösung erwärmt, Schwefelsilber abscheidet, während sein oben beschriebenes Aethylderivat das nicht thut, so wird man nach Auffindung seiner Alkaliverbindung die Ursache darin suchen dürfen, dass das Silber ebenso wie das Kalium zunächst durch Vermittelung des Schwefels in die Verbindung aufgenommen wird und die vorübergehend

entstandene Substanz  $\begin{array}{c} N \cdot C_6H_5 \\ || \\ C \cdots SAg \\ | \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  sodann weiter zerfällt, indem das

Silber mit Schwefel verbunden bleibt und das Schwefelsilber abscheidet. Man möchte dann weiter vermuthen, dass die gleiche Constitution auch dem Diphenylschwefelharnstoff selbst bereits zukommt und dass das Aethylderivat eben deshalb der Einwirkung des Silbersalzes unzugänglich ist, weil das Silber den Platz des Wasserstoffs am SH bereits besetzt findet.

Es sei erlaubt, hier noch folgende Beobachtung anzuschliessen, welche in gleichem Sinne spricht. Versetzt man eine wässrige Lösung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs mit Kupferchlorid, so fällt ein

fast unlösliches, farbloses Salz in feinen, verfilzten Nadelchen aus. Wird dasselbe in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und von dem ausfallenden Schwefelkupfer filtrirt, so scheidet die stark eingeeengte Lösung grosse, farblose, stark lichtbrechende Krystalle einer Kupferverbindung aus, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widersteht. Ich bin geneigt, derselben

NH  
||  
C---S---Cu---Cl  
|  
NH<sub>2</sub>

die Formel zu ertheilen, für welche ich die Beweise

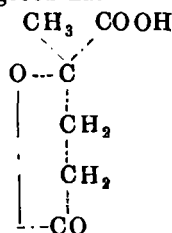
beizubringen freilich für jetzt nicht im Stande bin. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupferchlorid wieder den ursprünglichen krystallinischen Niederschlag, der somit als eine Doppelverbindung beider anzusehen ist.

### 330. J. Bredt: Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Lacton der Isocaprönsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine einbasische Säure verwandelt wird, für welche sich folgende Constitutionsformel ergeben hat:



Um womöglich auch die zweite, an dem tertiären Kohlenstoffatom noch übrig gebliebene Methylgruppe zu oxydiren, habe ich diese Lactonsäure drei Tage lang mit rauchender Salpetersäure am Rückflusskühler gekocht — jedoch ohne Erfolg, — die einbasische Säure wurde unverändert wieder erhalten.

Das Lacton der Isocaprönsäure wird nach einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> durch Oxydation der Isocaprönsäure mit übermangansaurem Kali gebildet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 748; vgl. Ann. Chem. Pharm. 208, 59.