

Kurz zusammengefasst, sind die Resultate der vorliegenden Arbeit folgende: Die Ester aller Ketocarbonsäuren liefern glatt die entsprechenden Mercaptole und Disulfone. Bei der Verseifung liefern nur die γ -Disulfoncarbonsäureester die freien Disulfoncarbonsäuren, die α -Disulfoncarbonsäureester unter Abspaltung von Kohlensäure indifferenten Producte, die β -Disulfoncarbonsäureester, und zwar sowohl einbasischer wie zweibasischer Säuren, unter Abspaltung von Aethylsulfinsäure ungesättigte Säuren. Die Versuche, die Disulfoncarbonsäuren durch directe Oxydation der freien Dithioäthylcarbonsäuren darzustellen, ergaben bei den α -Derivaten ebenfalls Kohlensäureabspaltung; bei den einbasischen β -Dithioäthylcarbonsäuren waren sie nicht ausführbar, weil die Ketosäuren nicht existenzfähig sind, und bei den zweibasischen Säuren dieser Reihe entstehen wiederum die ungesättigten Monosulfoncarbonsäuren. Dagegen lassen sich die γ -Disulfone auch auf diesem Wege darstellen. Die β -Dithioäthylcarbonsäureester einbasischer und zweibasischer Säuren zeigen bei der Verseifung ein den Disulfoncarbonsäureestern analoges Verhalten, indem sie nicht Dithioäthylcarbonsäuren, sondern unter Mercaptanabspaltung ungesättigte Monothioäthylcarbonsäuren liefern. Dagegen lassen sich die α - und γ -Dithioäthylcarbonsäuren ganz glatt, die β -Dithioäthylcarbonsäuren unter bestimmten Bedingungen, durch directe Condensation der Ketosäuren mit Mercaptanen darstellen, ein Versuch, der natürlich bei den β -Ketocarbonsäuren nicht angestellt werden kann.

Bei einigen der vorstehenden Versuche unterstützte mich Hr. Dr. Felix Gradenwitz, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danke.

Greifswald, September 1899.

430. M. Busch: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 23. October.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 13 dieser Berichte kündigt R. Stollé¹⁾ in seiner interessanten Mittheilung über das Oxim des Diphenylharnstoffs an, dass er die Einwirkung von Hydrazinen auf Thioharnstoffe zu studiren beabsichtige. Da ich schon seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit P. Bauer eine ähnliche Untersuchung aufgenommen habe, so sehe ich mich veranlasst, behufs ungestörter Fortführung der Arbeit eine kurze Mittheilung über unsere Versuche zu geben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2238.

Hydrazinhydrat wirkt je nach den Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise auf Thiocarbanilid ein, wir erhielten als Reactionproducte, neben Schwefel und Schwefelwasserstoff, in wechselnden Mengenverhältnissen Anilin, Monophenylthiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$, eine in farblosen Säulen krystallisirende, schwefelhaltige Säure vom Schmp. 205° , ferner eine schwefelfreie Base vom Schmp. 105° und einen ebenfalls schwefelfreien, bei 232° schmelzenden, indifferenten Körper; ausserdem konnten noch zwei andere Verbindungen — aber nur in minimalen Mengen — isolirt werden.

Wir haben unser Augenmerk zunächst auf die bei 105° schmelzende Base gerichtet, die fast ausschliesslich entsteht, wenn man Thiocarbanilid mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei Gegenwart von alkoholischem Kali 4—5 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Aus dem stark nach Carbylamin riechenden Rohrinhalt scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols in kurzer Zeit ein weisses, krystallinisches Product ab, der Rest wird durch Zusatz von Wasser gefällt. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, leicht aufgenommen; zur Reinigung behandelt man sie mit Aether, filtrirt von geringen ungelösten Bestandtheilen ab und fügt Gasolin bis zur beginnenden Trübung hinzu. Bei langsamem Verdunsten des Aethers krystallisirt dann der neue Körper in zu Büscheln vereinigten, wasserhellen, derben Nadelchen aus; dieselben schmelzen bei 105° und färben sich, namentlich in fein vertheiltem Zustande, an der Luft bald bräunlich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt der Geruch nach Anilin auf; diese Zersetzung spielt sich schnell bei ca. 180° ab; ausser Anilin entsteht dabei sehr wenig Stickstoff und in relativ geringer Menge der oben erwähnte, bei 232° schmelzende Körper.

Das Ergebniss der Elementaranalyse stimmt gut auf die Formel $C_{19}H_{21}N_3$:

Ber. H 6.58,	C 71.47,	N 21.94.
Gef. » 6.54, 6.60,	» 71.24, 71.10,	» 22.0, 22.03.

Die neue Verbindung kennzeichnet sich als eine ziemlich kräftige Base, sie löst sich spielend leicht in verdünnter Essigsäure. Von Salzen konnten bisher nur das Oxalat und Pikrat rein gewonnen werden. Das Chlorhydrat wurde aus salzsaurer alkoholischer Lösung durch Aether zunächst in krystallinischer Form zur Abscheidung gebracht, nach kurzer Zeit hatten sich jedoch die ursprünglich vorhandenen Nadeln in ein gallertartiges Gerinnsel umgewandelt; das Salz scheint sich demnach leicht zu zersetzen.

Das Oxalat wird ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die ätherische Lösung der Base mit einer ebensolchen von Oxalsäure versetzt. Farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 160° schmelzen.

Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die annähernd der Formel $C_{19}H_{21}N_5 \cdot C_2H_5O_4$ entsprachen.

Ber. N 17.11. Gef. N 16.59.

Das Pikrat krystallisirt in kleinen, gelben Prismen aus, wenn eine concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wird. Schmp. 135° . Schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol.

$C_{19}H_{21}N_5 \cdot C_6H_5(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 20.43. Gef. N 20.33.

Die Base vereinigt sich lebhaft mit Aldehyden unter Wasseraustritt, was auf das Vorhandensein einer primären Aminogruppe hindeutet. Da das Condensationsproduct mit Benzaldehyd wegen seines geringen Krystallisationsvermögens nicht gut zu beschaffen war, haben wir zunächst die *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung analysirt. Dieselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, canariengelbe Kryställchen, die unscharf bei 130° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Gasolin.

$C_{19}H_{19}N_5 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Ber. N 18.58. Gef. N 18.70.

Unter dem Einfluss von salpetriger Säure wird die Base zerstört unter Abspaltung von Anilin, das an seinem Diazoniumsalz erkannt wurde; derselbe Zerfall des Moleküls machte sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid bemerkbar, indem Benzanilid als Reactionsproduct entstand.

Durch die Unbeständigkeit der in Frage stehenden Verbindung wird ihre Untersuchung einigermaassen erschwert. Auf Grund der bisherigen Versuche lässt sich zwar eine feste Ansicht über die Constitution noch nicht fassen; es wäre nach den mitgetheilten Daten aber wohl möglich, dass ein Trianilidomethylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot NH)_3C \cdot NH \cdot NH_2$, vorliegt.

Die Synthese eines derartigen Tetraaminomethan-Abkömmlings wäre vielleicht in der Weise zu erklären, dass das Thiocarbanilid unter dem Einfluss des Alkalis theils in Carbodiphenylimid übergeführt wird, theils unter Bildung von Anilin zerfällt; Carbodiphenylimid könnte dann durch Addition von je 1 Mol. Hydrazin und Anilin in das fragliche Product übergehen.

Weitere Versuche sollen u. A. zeigen, ob und wie weit sich Synthesen in der angedeuteten Richtung hin ausführen lassen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Di-*p*-chlorthiocarbanilid unter den oben angeführten Bedingungen ein analoges Product nicht lieferte, wir erhielten vielmehr, neben etwas Di-*p*-chlorcarbanilid, $CO(NH \cdot C_6H_4Cl)_2$, eine bei 135° schmelzende Base, die ihrer Zusammensetzung und ihrem

Verhalten nach ein Aminodi-*p*-chlorphenylguanidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} : (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$, sein dürfte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2$. Ber. H 4.05, C 52.88, N 18.98, Cl 24.07.

Gef. » 4.21, » 52.58, » 19.00, » 24.46.

Wir gedenken demnächst im Zusammenhange ausführlicher darüber zu berichten.

431. Martin Krüger: Ueber den Abbau des Caffeins im Organismus des Hundes.

[Aus der Kgl. medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Ausscheidung der Purinkörper¹⁾ aus dem menschlichen Organismus ist für die physiologische und pathologische Chemie von hohem Interesse. Hofft man doch, durch Bestimmung ihrer Menge einen Maassstab für den Zerfall gewisser thierischer Elemente, der weissen Blutkörperchen, zu gewinnen. Diese Zellen enthalten in ihren Nucleinstoffen die vier Purinbasen: Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin, welche beim Zerfall ihrer Muttersubstanzen zum Theil unverändert in den Harn übergehen, zum Theil zu Harnsäure oxydirt den Organismus verlassen. Nun sind aber im menschlichen Urin eine Anzahl von Purinbasen gefunden worden, welche nicht Bestandtheile der Nucleinstoffe sind: es sind das die drei methylirten Xanthine, 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 7-Methylxanthin (Heteroxanthin) und 1-Methylxanthin, ferner ein methylirtes Guanin, 7-Methylguanin (Epiguanin).

Die bis vor wenigen Jahren in völliges Dunkel gehüllte Herkunft der letztgenannten vier Basen ist durch die unabhängig von einander ausgeführten Untersuchungen von Albanese²⁾, von Bondzyński und Gottlieb³⁾ aufgeklärt worden. Letztere haben nach Verfütterung von Theobromin bei Hunden, Kaninchen und Menschen, sowie nach Verfütterung von Caffein ein Monomethylxanthin erhalten, welches später als Heteroxanthin⁴⁾ erkannt wurde. Denselben Körper vermuthete

¹⁾ Als Muttersubstanz der zu dieser Gruppe gehörenden Körper, für welche in den letzten Jahren in der physiologischen Chemie der von Kossel und Krüger vorgeschlagene Name »Alloxurkörper« gebräuchlich war, ist von E. Fischer das »Purin« erkannt und synthetisch dargestellt und demnach der ganzen Gruppe der Name »Purinkörper« beigelegt worden. Zur Einführung einer einheitlichen Nomenclatur empfiehlt es sich daher, diesen Namen auch in die physiologische Chemie aufzunehmen.

²⁾ Arch. f. exper. Path. und Pharmac. 35, 449. ³⁾ ibidem 36, 45.

⁴⁾ ibidem 37, 385.