

wollen, stellt thatsächlich einen festen, weissen, harten und spröden Körper vor; dies ist der Zustand, in den die Verbindung nach einiger Zeit geräth; sie schmilzt bei 85° und wird bei 80° wieder fest; sie siedet ohne Zersetzung bei 243° und krystallisirt nach dem Schmelzen in schönen, kleinen, seidglänzenden Nadeln.

November 1869.

202. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe.

In einer der Gesellschaft am Schlusse des Sommersemesters vorgelegten Fortsetzung*) meiner Studien über die Senföle habe ich erwähnt, dass mich die Untersuchung der Einwirkung des Jod auf das Diphenylsulfocarbamid zu einer einfacheren Auffassung des von den HH. Merz und Weith**) entdeckten sogenannten Tricarbohexanilids geführt habe. Zu dieser Auffassung, welche das Tricarbohexanilid als triphenylirtes Guanidin bezeichnet, bekennen sich nunmehr auch die HH. Merz und Weith***), wie ich aus einer seit Veröffentlichung meiner Arbeit erschienenen Abhandlung über diesen Gegenstand ersehe, so dass die Frage über die Natur des in Rede stehenden Körpers zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt ist.

Die elegante Methode für die Darstellung der substituirten Guanidine, zu welcher die Erkenntniss der wahren Natur des obengenannten Körpers mich alsbald geführt hat, und welche einfach darin besteht, die Entschwefelung eines Harnstoffs in Gegenwart eines Ammoniak vorzunehmen, ist Veranlassung gewesen, eine ganze Reihe von Körpern darzustellen, welche der Guanidingruppe angehören. Ueber diese Körper, welche sich zumal von dem Anilin und seinen Homologen ableiten, habe ich der Gesellschaft theilweise wenigstens berichtet†). Es schien indessen von Interesse, auch die geschwefelten Harnstoffabkömmlinge der gewöhnlichen Alkohole mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und ich habe deshalb die Entschwefelungsproducte der methylirten und äthylirten Sulfoharnstoffe studirt, deren Darstellung und Eigenschaften in einer früheren Abhandlung beschrieben sind††). Diese Studien haben zu mehrfachen neuen Ergebnissen geführt, von denen ich der Gesellschaft schon heute einige vorlegen will.

Entschwefelung der Aethylsulfoharnstoffe.

Ich habe sowohl die Entschwefelungsproducte des monoäthylirten als auch des diäthylirten Sulfoharnstoffs untersucht. Weil das Verhalten des letzteren das einfachere ist, will ich es zuerst beschreiben.

*) Hofmann, Berichte 1869, S. 452.

**) Merz und Weith, Zeitschrift f. Chemie, N. F., IV., S. 519—609.

***) Merz und Weith, Zeitschrift f. Chemie, N. F., V., S. 583.

†) Hofmann, Berichte 1869, S. 452.

††) Hofmann, Berichte 1868, S. 25.

Entschwefelungsproducte des Diäthylsulfoharnstoffs. Dieser Harnstoff, den man mit grosser Leichtigkeit durch die Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl erhält, entschwefelt sich nur langsam. Bleioxyd ist ohne Wirkung auf die Lösung des Körpers in Wasser oder Alkohol, selbst bei der Siedehitze. Frischgefälltes Quecksilberoxyd entfernt den Schwefel aus der siedenden Flüssigkeit. Wird die von dem Quecksilbersulfid abfiltrirte vollkommen neutrale Lösung verdampft, so bleibt ein kaum gefärbter Syrup zurück, der nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt, stellten sie lange, farblose, biegsame Nadeln dar, mit allen Eigenschaften, welche Hr. Wurtz dem Diäthylharnstoff zuschreibt. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden; der Schmelzpunkt des aus Cyansäure-Aether und Aethylamin dargestellten Körpers ist zu 106° angegeben worden. Zum Ueberfluss wurde, noch die Verbrennung ausgeführt; ihr Ergebniss entsprach genau der Formel:

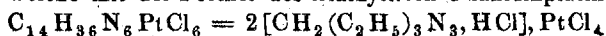


Die Reaction war also in der Aethylreihe genau so verlaufen, wie ich sie vor vielen Jahren für die diphenylirte Verbindung angegeben habe: dem Schwefel war Sauerstoff substituirt worden.

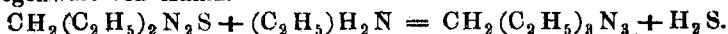
Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Aethylamin. Der Versuch hat genau zu dem Ergebniss geführt, welches die Theorie im Voraus bezeichnete. Die Entschwefelung wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung mittelst Quecksilberoxyds bewerkstelligt. Nach dem Abdestilliren des überschüssig angewendeten Aethylamins und Abfiltriren des Quecksilbersulfids bleibt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen an der Luft durch Kohlensäure-Anziehung krystallinisch erstarrt.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lieferte der alkalische Rückstand ein schön krystallisirtes Platinsalz; ebenso mit Goldchlorid ein Goldsalz.

Das in Platten krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, bei 100° getrocknete Platinsalz, gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des triäthylirten Guanidinplatinchlorids



übereinstimmen. Die Reaction war also in demselben Sinne verlaufen, wie die Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in der Gegenwart von Anilin.



Das triäthylirte Guanidin, welches sich auf dem angegebenen Wege bildet, hat die grösste Aehnlichkeit mit dem äthylsubstituirtten Guanidin, welches ich vor mehreren Jahren *) bei der Behandlung des

*) Hofmann, R. Soc. Proc. XI. 281.

cyanursäuren Aethyläthers mit Natriumäthylat erhalten habe, ebenso mit dem Körper, welchen man, wie ich vor Kurzem gefunden habe, durch die Einwirkung des Aethylamins auf Chlorpikrin gewinnt.

Ich nehme aber gleichwohl im Augenblick Anstand, die drei in so verschiedenen Reactionen entstandenen Körper für identisch zu erklären, da ich beabsichtige, auf diese Pfade zurückzukommen.

Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak. Nach dem einfachen Erfolge des im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Versuches durfte bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Diäthylsulfoharnstoff die Bildung eines diäthylirten Guanidins erwartet werden. Die Reaction verläuft aber nicht ganz so einfach. Es stellen sich hier, offenbar in Folge der Einwirkung des Ammoniaks auf den diäthylirten Sulfoharnstoff, secundäre Umsetzungen ein, welche die in diesem Prozesse auftretenden Erscheinungen trüben. Noch ist es mir nicht gelungen, die verschiedenen, neben einander sich vollendenden Umbildungen mit befriedigender Schärfe zu entwirren.

Entschwefelung des Monoäthylsulfoharnstoffs. Der Monoäthylsulfoharnstoff entsteht mit grosser Leichtigkeit bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf Aethylsenföl. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Zusammentreffen der beiden Componenten. Wenn der Geruch nach Aethylsenföl verschwunden ist, so wird die Flüssigkeit verdampft. Der Sulfoharnstoff bleibt als krystallinische Masse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, ziemlich löslichen Nadeln erhalten wird. Diese Nadeln schmelzen bei 106° *)

Der Monoäthylsulfoharnstoff wird ebenso leicht in wässriger als alkoholischer Lösung, sowohl durch Bleioxyd, als auch durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Verdampft man die schwefelfreie Lösung auf dem Wasserbade, so bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche nach einiger Zeit zu einem Haufwerk weisser verfilzter Krystalle von stark alkalischer Reaction erstarrt.

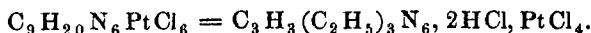
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der alkalisch reagirende Körper nicht das directe, aus der Entschwefelung hervorgehende Product ist. Zum Oefteren zeigt die Flüssigkeit, zumal wenn sie verdünnt ist, unmittelbar nach dem Entschwefeln entweder gar keine oder eine nur äusserst schwache alkalische Reaction. Nach dem Abdampfen zur Trockne, namentlich nach längerem Verweilen des rückständigen Syrups auf dem Wasserbade macht sich die Alkalinität in ihrer vollen Intensität geltend. Die weissen Krystalle, obschon sehr

*) Vor dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt dieser Körper schon unter 100° . Unvollkommener Reinheit schreibe ich es zu, dass ich den Schmelzpunkt des Monoäthylsulfoharnstoffs früher, als mir eine äusserst geringe Menge dieses Körpers zur Verfügung stand, zu 87° angegeben habe.

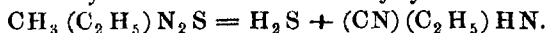
löslich, lassen sich sowohl aus Wasser als aus Alkohol umkrystallisiren.

Die kalte Lösung derselben in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, lieferte auf Zusatz von Platinchlorid ein wawellitartig krystallisirendes Platinsalz. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol; es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, aber nicht, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Gewöhnlich sind dem umkrystallisirten Salze schon kleine Octaëder von Platinsalmiak beigemischt.

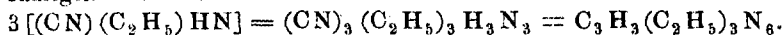
Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führt zu der Formel:



Die Bildung der in diesem Platinsalze vorhandenen Base erklärt sich ohne Schwierigkeit. Ohne Zweifel entsteht durch Entschwefelung des Monoäthylharnstoffs zunächst Aethylcyanamid:



Drei Molecule Aethylcyanamid treten alsdann zu der neuen zwei-säurigen Base zusammen:

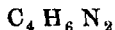


Der Körper kann, dem Melamin an die Seite gestellt, als ein triäthylirtes Melamin aufgefasst werden.



Der monoäthylirte Sulfoharnstoff verhält sich also bei der Entschwefelung wesentlich anders als der diäthylirte. Während letzterer äthylirten Harnstoff liefert, indem Sauerstoff gegen Schwefel umgetauscht wird, spaltet sich von dem ersteren 1 Mol. Schwefelwasserstoff ab, indem eine Cyanverbindung entsteht. Der monoäthylirte verhält sich also wie der monoallylirte Harnstoff, das Thiosinamin, welches wie aus Hrn. Will's schönen Untersuchungen*), die mir bei dieser Arbeit gar oft als Anhaltspunkt gedient haben, bekannt ist, unter Schwefelwasserstoffaustritt, in Sinamin übergeht.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Sinamins hatten sich Schwierigkeiten ergeben, und Will hat deshalb, indem er der von ihm beobachteten Reaction den einfachsten Ausdruck lieh, das Sinamin mit der Formel



als Cyanallylamin angesprochen. Die oben mitgetheilten Beobachtungen lassen indessen auch das Sinamin als ein höher gegliedertes Polyamin erscheinen. Einige Versuche, welche ich über die Entschwefelung des Thiosinamins angestellt habe, die aber noch nicht abgeschlossen

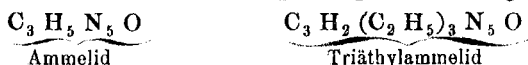
*) Will, Ann. Chem. Pharm., II. 1.

sind, machen es wahrscheinlich, dass das Sinnamin in der That als ein triäthylirtes Melamin aufzufassen ist.

Ich habe bereits angeführt, dass sich das triäthylirte Melamin mit Leichtigkeit zerlegt. Längere Berührung mit kalter Chlorwasserstoffsäure, kurzes Aufsieden mit derselben ist hinreichend, um eine vollständige Umbildung des Körpers zu bedingen. Die Lösung enthält nunmehr reichliche Mengen Salmiak und das Chlorhydrat einer neuen Base, welche ein von dem des triäthylirten Melamins ganz verschiedenes Platinsalz bildet. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde die Flüssigkeit, mit Natronlauge übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein in prachtvollen vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliches Platinsalz lieferte. Die Zusammensetzung dieses Salzes, welches eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung verträgt, wird durch die Formel

$C_{18} H_{36} N_{10} O_2 Pt Cl_6 = 2 [C_3 H_2 (C_2 H_5)_3 N_5 O, H Cl], Pt Cl_4$
ausgedrückt. Die Bildung der in ihm enthaltenen Base ist mithin in der einfachen Gleichung

$C_3 H_3 (C_2 H_5)_3 N_6 + H_2 O = C_3 H_2 (C_2 H_5)_3 N_5 O + H_3 N$
gegeben, und der sauerstoffhaltige Körper, der hier entstanden ist, lässt sich als triäthylirtes Ammelid auffassen, wenn man für diese Verbindung die von Gerhardt vorgeschlagene Formel gelten lässt:



Es verdient jedoch daran erinnert zu werden, dass die Gerhardt'sche Formel, welche jedenfalls eine theoretische Wahrscheinlichkeit für sich hat, mit den von Liebig ermittelten Zahlen nicht übereinstimmt. Vielleicht giebt die Entdeckung der triäthylirten Verbindung Veranlassung, die noch immer offene Frage zum Abschluss zu bringen.

Durch Behandlung mit Basen und Säuren erleidet das triäthylirte Ammelid weitere Veränderungen. Gerne hätte ich diese verführerischen Metamorphosen weiter verfolgt, allein die Nothwendigkeit, neues Material zu beschaffen, hat mich vor der Hand gezwungen, auf diese angenehme Beschäftigung zu verzichten. Es sei mir indessen gestattet, schon heute kurz anzudeuten, in welcher Weise die weitere Umbildung des Triäthylammelids aller Wahrscheinlichkeit nach verlaufen wird. Man kann kaum bezweifeln, dass auch das Triäthylammelid von neuem 1 Wassermolecul fixiren wird, um unter Ammoniakabspaltung in Triäthylammelid überzugehen, welches sich schliesslich unter ähnlichen Umbildungserscheinungen in Cyanursäure-Aethyläther verwandeln wird, dessen Abbau bis zu den letzten Spaltungsproducten Aethylamin und Kohlensäure bekannt ist.

Die Reihe der Metamorphosen, welche das Triäthylmelamin, genau entsprechend dem normalen Melamin, in vollendeter Symmetrie durchlaufen wird, ist in folgenden Gleichungen gegeben:

Triäthylmelamin	$C_3H_3(C_2H_5)_3N_6$	$+H_2O=H_3N+C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$	Triäthylammelid
Triäthylammelid	$C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$	$+H_2O=H_3N+C_3H(C_2H_5)_3N_4O_2$	Triäthylammelin
Triäthylammelin	$C_3H(C_2H_5)_3N_4O_2$	$+H_2O=H_3N+C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	Cyanurs.-Aether
Cyanurs.-Aether	$C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	$+H_2O=CO_2+C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	Triäthylbiuret
Triäthylbiuret	$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	$+H_2O=CO_2+C_2H_4(C_2H_5)_3N_3O$	Triäthylguanidin
Triäthylguanidin	$C_2H_4(C_2H_5)_3N_3O$	$+H_2O=CO_2+H_6(C_2H_5)_3N_3$	3 Mol. Aethylami

Der einzige noch hypothetische Körper, welcher in diesem Diagramm figurirt, ist in der That das triäthylirte Ammelin, auf dessen Entdeckung ich bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen mit Sicherheit rechne.

Ich habe in der Hoffnung, Monoäthylguanidin zu erhalten, den Monoäthylharnstoff in Gegenwart von Ammoniak entschwefelt. Das Ergebniss des Versuchs hat indessen meinen Erwartungen nicht entsprochen; es entsteht auch in diesem Falle Triäthylmelamin.

Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs.

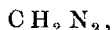
Angesichts des eigenthümlichen Verhaltens des Monoäthylsulfoharnstoffs unter dem Einfluss entschwefelnder Agentien, schien es von Interesse, auch den normalen Sulfoharnstoff, welcher Anfangs dieses Jahres von Hrn. E. Reynolds*) entdeckt worden ist, mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Hr. Reynolds giebt an, durch Entschwefelung seines Sulfoharnstoffs mit Silberoxyd den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Harnstoff erhalten zu haben, allein er begnügt sich, diese Behauptung auf einige qualitative Reactionen zu stützen, die, wie er sie beschreibt, allerdings mit denen des Harnstoffs *par excellence* zusammenfallen. Der Körper, der sich durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs erzeugt, ist gleichwohl kein Harnstoff. Ich habe den Versuch mit Silberoxyd, den Hr. Reynolds beschreibt, genau in derselben Weise wiederholt, ich habe den Sulfoharnstoff mit Bleioxyd und mit Quecksilberoxyd entschwefelt, allein niemals bin ich im Stande gewesen, auch nur eine Spur von Harnstoff nachzuweisen.

Wird die Lösung des Sulfoharnstoffs mit Silber-, Blei- oder Quecksilberoxyd bis zur völligen Entschwefelung im Wasserbade digerirt und die von den Metallsulfiden abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, so schiessen beim Erkalten blendend weisse Prismen oder vierseitige Tafeln an, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser im Zustande vollkommener Reinheit erhält. Die Lösung dieser Krystalle giebt allerdings mit salpetersaurem Quecksilber

*) E. Reynolds, Chem. Soc. J. XXII, p. 1.

eine weisse Fällung, die von Kochsalzlösung gelöst wird; allein die Krystalle unterscheiden sich in vielen Beziehungen vom Harnstoff.

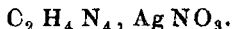
Die Analyse derselben führte zu der Formel des Cyanamids



auf die ich nach dem Verhalten, welches der monoäthylirte Sulfoharnstoff gezeigt hatte, in der That vorbereitet war. Es hatte sich also von dem Molecule des Sulfoharnstoffs einfach 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten.



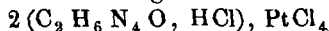
Allein die erhaltenen Krystalle waren kein Cyanamid, von dem sie sich alsbald durch ihre geringe Löslichkeit unterschieden. Sie waren aber auch kein Cyanuramid oder Melamin, wie man nach den bei der Untersuchung des monoäthylirten Sulfoharnstoffs gewonnenen Resultate wohl hätte erwarten können. Das Melamin ist viel weniger löslich als die bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs auftretenden Krystalle. Allein es ist noch ein zwischen dem Cyanamid und dem Melamin in der Mitte stehender Körper, das Dicyandiamid, bekannt, welches ursprünglich von Hrn. Strecker beobachtet, später von Hrn. J. Haag*) eingehender studirt worden ist. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der von mir erhaltenen Krystalle mit denen des Dicyandiamids, wie sie Hr. Haag beschreibt, lässt keinen Zweifel, dass das krystallinische Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs in der That aus Dicyandiamid besteht. Schon die Schmelzpunktbestimmung und die Analyse einer schön krystallisirten Silberverbindung lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Nach Haag's Angabe schmilzt das Dicyandiamid bei 205°; die aus dem Sulfoharnstoff dargestellte Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 204°. Mit salpetersaurem Silber bildet das Dicyandiamid eine in langen Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht, in Salpetersäure schwer lösliche Verbindung von der Formel



Eine Verbindung von genau denselben Eigenschaften und genau derselben Zusammensetzung bildet auch das Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs. Die Analyse wurde sowohl mit dem durch Quecksilberoxyd als auch mit einer durch Silberoxyd erhaltenen Verbindung angestellt. Schliesslich ist auch noch die merkwürdige von Haag beschriebene Umbildung des Dicyandiamids unter dem Einflusse von Säuren an den aus dem Sulfoharnstoff erhaltenen Krystallen beobachtet worden. Eine Lösung dieser Krystalle in Chlorwasserstoffsäure lieferte beim Abdampfen grosse Tafeln von chlorwasserstoffsäurem Dicyandiamidin, aus welchem auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung sich ein krystallinisches Platinsalz ausschied. Aus sie-

*) Haag, Ann. Chem. Pharm. CXXII. S. 22.

dendem Wasser krystallisirt dieses Salz in büschelförmig vereinigten Nadeln von der Zusammensetzung



Die angeführten Beobachtungen dürften hinreichen, den aus dem normalen Sulfoharnstoff durch Entschwefelung erhaltenen Körper mit dem aus dem Cyanamid durch Polymerisation entstandenen Dicyandiamid zu identificiren.

Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Monoäthylharnstoff auch bei Gegenwart von Ammoniak in Triäthylamin verwandelt, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass der normale Schwefelharnstoff, wie ich früher gehofft hatte, bei der Entschwefelung im Beisein von Ammoniak in Guanidin übergehen werde. Ich habe den Versuch gleichwohl angestellt, indessen in der That nichts anderes als Dicyandiamid erhalten, welches durch eine Vergleichung der Eigenschaften und durch eine Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Untersuchung der Producte, welche sich bei der Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs in Gegenwart von substituirtten Ammoniaken bilden, noch nicht zu einem endgültigen Abschluss gekommen ist.

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche bin ich von den HHr. R. Bensemann und Fr. Hobrecker mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt worden.

Correspondenzen.

203. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

(Fortsetzung.)

Die Berichterstattung über die Thätigkeit einer Wanderversammlung hat mancherlei Schwierigkeiten und bietet stets eine gewisse Gefahr. Wer auf derartigen Versammlungen etwas Neues vorbringt, hat gewöhnlich eine schriftliche Mittheilung bereits irgend einer Zeitschrift eingesandt, oder thut dies wenigstens so bald als möglich. Bis dann der Berichterstatter von seiner Wanderung heimgekehrt ist und seinen Bericht zum Druck gebracht hat, ist unvermeidlich schon Manches auf anderem Wege dem grösseren Publikum bekannt geworden.

In der zweiten Sectionssitzung, welche Dienstag den 21. Sept. unter dem Vorsitz von Hrn. Prof. Kekulé stattfand, brachte zunächst Hr. Prof. Claus ausnehmend interessante Mittheilungen über