

H_2S einerseits, in Anilin und CS_2 anderseits. Ebenso wie das Anilinsalz verhält sich das Ammoniak Salz. Vermischt man die Lösung des Kalisalzes mit einem starken Ueberschuss von Chlorammonium und kocht, so entweicht viel CS_2 und NH_3 , es scheiden sich Anilin und Diphenylschwefelharnstoff aus, und die Lösung enthält Schwefelammonium.

Bei dieser, wie bei der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung erfreute ich mich der wirksamen Hülfe des Hrn. E. Herbst, dem ich dafür zu bestem Danke verpflichtet bin.

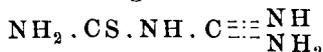
241. B. Rathke: Ueber geschwefeltes Dicyandiamin.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Wird dem Schwefelharnstoff $CS(NH_2)_2$ in Lösung Schwefelwasserstoff entzogen, indem man Oxyde von Schwermetallen darauf einwirken lässt, so entsteht bekanntlich Cyanamid. Wendet man aber gewisse andere Mittel an, so verlieren je zwei Moleküle des Harnstoffs nur ein Molekül H_2S oder — anders ausgesprochen — es verbindet sich jedes Molekül Cyanamid sogleich bei seiner Entstehung mit einem Molekül Schwefelharnstoff. Es entsteht so nach der Gleichung



eine Verbindung, welche mit dem sulfocyan sauren Gnanidin isomer ist, eine Base, welche mit einem Molekül einbasischer Säuren wohlcharakterisirte Salze bildet und durch Entziehung von H_2S glatt in Dicyandiamid $C_2N_4H_4$ übergeht. Sie ist demnach als ein Dicyanamin $C_2N_4H_6O$ anzusehen, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und es kommt ihr somit folgende Constitution zu:



Ich habe diese Verbindung zuerst erhalten durch Einwirkung des vor einigen Jahren von mir beschriebenen Sulfocarbonylchlorids $CSCl_2$ auf Schwefelharnstoff. Dasselbe nimmt hier H_2S heraus, indem es damit zu CS_2 und HCl sich umsetzt:



Da das $CSCl_2$ eine sehr mühsam darzustellende Substanz ist, so suchte ich nach anderen Mitteln, die in Rede stehende Verbindung zu gewinnen, und fand ein solches in dem Phosphorchlorid. Es mögen deshalb über die Anwendung des Sulfocarbonylchlorids hier nur wenige Worte Platz finden.

Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr $CSCl_2$ mit mehr als 3 Molekülen Schwefelharnstoff mehrere Stunden auf 100 bis 110°, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit und besteht jetzt wesentlich aus CS_2 . (Wendet man mehr $CSCl_2$ an, so bleibt dessen Ueberschuss

ohne Wirkung.) Das Rohr öffnet sich ohne Druck, da der entstandene Chlorwasserstoff theils an die neue Basis, theils an Schwefelharnstoff gebunden ist. Die nach Abgiessen des CS_2 bleibende feste, aufgequollene, tief roth gefärbte Masse löst sich in Wasser (bis auf etwas zurückbleibenden Schwefel) mit rother Farbe auf. Die Lösung enthält ganz die gleichen Produkte, wie die, weche bei Anwendung von PCl_5 erhalten wird und deren Verarbeitung unten besprochen werden soll; nur ist es hier noch nöthig, die färbenden Verunreinigungen durch Tierkohle zu entfernen.

Um durch ein leichter zugängliches Reagens die neue Verbindung darzustellen, lässt man, wie bemerkt, PCl_5 auf Schwefelharnstoff einwirken. Freilich ist hier die Ausbeute eine sehr viel schlechtere, als bei Anwendung von CSCl_2 , und man muss schon etwa ein Pfund Schwefelharnstoff in Arbeit nehmen, um eine einigermassen nennenswerthe Menge des Produktes zu erhalten. — Man darf annehmen, dass die Hauptreaction nach folgender Gleichung verläuft:



Es wurde daher auf 3 Moleküle des Harnstoffs 1 Mol. PCl_5 angewendet. Man mischt aufs Innigste und erhitzt in einem geräumigen Kolben mit Ableitungsrohr im Paraffinbade, indem man Sorge trägt, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern und nicht über 100^0 kommen zu lassen. Auf dieser Höhe erhält man sie 5 bis 6 Stunden. (Die entweichenden Dämpfe wurden durch kaltes Wasser streichen gelassen, in welchem sie sich fast vollständig verdichteten; das Wasser hatte reichliche Mengen von HCl aufgenommen, darunter hatte sich etwas Schwefelkohlenstoff angesammelt.) Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens zerkleinert und zur Beseitigung des PSCl_3 mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, darauf in kaltem Wasser gelöst und von einem gelben, amorphen Rückstande getrennt, dessen Menge nicht sehr erheblich war. Diese Lösung enthält noch ziemlich viel Phosphor, wahrscheinlich in Gestalt von Thiophosphorsäuren. Beim Eindampfen scheidet sie Schwefel in krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, und enthält jetzt Phosphorsäure. Die weiteren Bestandtheile sind hauptsächlich: grosse Mengen von salzsaurem Schwefelharnstoff, welcher in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich ist; das noch leichter lösliche Salz des Thiodicyandiamins in vergleichsweise geringer Menge; etwas Salmiak; endlich eine gelbe, mikrokrySTALLINISCHE Substanz, welche obgleich in reinem Wasser fast unlöslich, doch in den Lösungen obiger Salze auch in der Kälte gelöst bleibt. Letztere konnte schon an ihrem charakteristischen Verhalten gegen Reagentien leicht als Persulfocycansäure erkannt werden; eine Stickstoffbestimmung ergab 19.09 pCt N (ber. 18.67.)

Die Aufarbeitung der Lösung, bei welcher es sich besonders um die durch blossе Lösungsmittel nicht zu erreichende Trennung des Thiodicyandiamins vom Schwefelharnstoff handelt, ist etwas umständlich. Sie wurde stark eingedampft, so dass beim Erkalten der grössere Theil des salzsauren Schwefelharnstoffs auskrystallisirt. Diese Krystallisation (A) wurde auf dem Saugfilter von der Mutterlauge (B) getrennt, welche den grösseren Antheil des wesentlichen Produktes enthält. Doch wurde auch aus A durch wiederholtes Umkrystallisiren und jedesmaliges Sammeln der letzten Laugen noch ein namhafter Antheil herausgezogen. Die Flüssigkeit B wird mit heissgesättigtem Barytwasser oder (in diesem Fall ohne sie zu verdünnen) mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction versetzt. Es fällt dadurch die Phosphorsäure als Barytsalz oder schwerlösliches Ammoniak Salz aus und gleichzeitig wird dem Sulfoharnstoff die Salzsäure entzogen, wodurch seine Löslichkeit vermindert und sein Krystallisationsvermögen erhöht wird, so dass er durch fractionirtes Krystallisiren grösstentheils beseitigt werden kann. Dabei entfernt man (hier wie bei A) zugleich nach Möglichkeit die Persulfocyansäure, welche den auskrystallisirenden Salzen sich beimischt und, wenn diese in kaltem Wasser gelöst werden, fast vollständig zurückbleibt.

In dieser Weise concentrirt man die werthvollen Substanzen möglichst in den letzten Laugen, mit der Vorsicht, dass keine nennenswerthen Mengen davon in den Krystallisationen verloren gehen, indem man sich hierbei von unten noch zu erwähnenden sehr empfindlichen Reactionen derselben leiten lässt. Die weitere Trennung kann sodann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen, die beide etwa gleich gut zum Ziele führen.

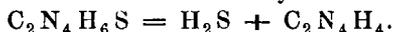
Entweder man versetzt die noch (durch Ammoniak oder Baryt) alkalische Flüssigkeit mit einer heiss gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammoniak, dann mit Oxalsäure bis zur stark sauren Reaction, kocht auf und lässt erkalten. Es scheidet sich dann das schwerlösliche oxalsaure Thiodicyandiamin in Kryställchen aus. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren mit heissem Wasser wird es von oxalsaurem Ammoniak, wie von oxalsaurem Baryt getrennt.

Oder man gewinnt aus der Lösung das zwar sehr leicht lösliche aber sehr krystallisationsfähige Chlorwasserstoff-Salz, nachdem man zuvor den Schwefelharnstoff entfernt hat. Zu diesem Zweck säuert man mit Salzsäure an und trägt in die stark verdünnte, kochende Lösung feuchtes Chlorblei ein, so lange es sich noch löst. Beim Erkalten scheidet sich eine in der Kälte fast unlösliche Verbindung des Sulfoharnstoffs mit Chlorblei in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Man trennt dieselbe durch eine Saugfilter, ohne zu waschen, da sie durch Wasser zu einem kleinen Theil zersetzt werden und dadurch wieder etwas Harnstoff in das Filtrat gelangen würde. Letzteres

wird auf ein kleines Volumen eingedampft, nochmals mit etwas Chlorblei gekocht und nach der Filtration im Wasserbade zur Trockne gebracht. Kocht man jetzt mit starkem Weingeist aus, lässt erkalten und filtrirt, so bleibt Chlorammonium und phosphorsaures Ammoniak, oder — wenn die Phosphorsäure durch Baryt entfernt wurde — Chlorbarium zurück. Die alkoholische Lösung, nachdem sie in eine wässrige verwandelt und sehr stark concentrirt worden ist, giebt bei freiwilliger Verdunstung schöne und verhältnissmässig grosse Krystalle der salzsauren Tiobase, meistens noch durch etwas Persulfo-cyansäure gelb gefärbt, in welchem Falle sie noch einmal in wenigem kaltem Wasser gelöst werden müssen.

Die freie Basis erhält man aus dem oxalsauren Salz, indem man dieses in vielem kochendem Wasser löst, die Oxalsäure durch Barytwasser, den Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure ausfällt. Aus der kochend concentrirten Lösung schießen beim Erkalten oder bei freiwilliger Verdunstung glasglänzende, durchsichtige (zuweilen auch emailartig weisse) Kryställchen des monoklinischen Systems an, welche nicht ein kohlen-saures Salz, sondern die freie Basis sind. Sie sind in kaltem Wasser mässig leicht, in Alkohol schwer löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Wird die Base über 100° erhitzt, so schmilzt sie und geht dabei vollständig in das mit ihr isomere sulfo-cyansäure Guanidin über.

Sehr characteristisch ist das Verhalten gegen Silbersalz. Fügt man solches zu der Lösung hinzu, so fällt selbst in der Kälte augenblicklich Schwefelsilber nieder. Giebt man nun einen reichlichen Ueberschuss der Silberlösung und etwas Salpetersäure hinzu, so scheiden sich zarte Nadelchen der äusserst schwerlöslichen Verbindung von Dicyandiamid mit salpetersaurem Silber aus; es wurde deren Natur auch durch eine Silberbestimmung festgestellt. Die Constitution der schwefelhaltigen Base lässt sich so durch einen recht eleganten qualitativen Versuch nachweisen, sie zerfällt durch Silbersalz glatt in Schwefelwasserstoff und Dicyandiamid:



Das gleiche Verhalten zeigen auch die Salze, sogar in angesäuerter Lösung; es ist daher leicht, die neue Verbindung auch neben Schwefelharnstoff aufzufinden, welcher in saurer Lösung mit AgNO_3 kein Schwefelsilber erzeugt. Bei ihrer Trennung vom Schwefelharnstoff durch theilweises Auskrystallisiren des letzteren ist es gut, sich durch diese Probe vor Verlusten zu schützen. — Bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung von AgNO_3 verläuft die angeführte Reaction quantitativ, sie wurde daher bei der Analyse der Base sowohl als ihrer Salze zur Bestimmung des Schwefels benutzt.

Wie Silbersalz, so wirken auch die Salze anderer Schwermetalle entschwefelnd, theils schon in saurer, theils nur in alkalischer Flüssig-

keit. Bleisalze z. B. sind in sauren Lösungen ohne Wirkung, wodurch die oben erwähnte Beseitigung des Schwefelharnstoffs als Chlorblei-Verbindung ohne Verluste an der Thiobase ausführbar wird.

Zur Analyse durfte die Base nur über Schwefelsäure getrocknet werden, weil bei 100° schon eine geringe Umwandlung in rhodanwasserstoffsäures Guanidin beginnt. Sie ist wasserfrei; die gefundenen Zahlen passen auf die Zusammensetzung $C_2H_6N_4S$.

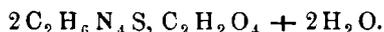
	Berechnet.	Gefunden.
C	20.33	20.21
H	5.09	5.25
N	47.45	47.23
S	27.13	27.62.

Das chlorwasserstoffsäure Salz bildet, schöne, glasglänzende flächenreiche Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Es reagirt sauer. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $C_2H_6N_4S, HCl$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	15.53	15.44
H	4.53	4.76
N	36.24	36.24
S	20.71	20.70
Cl	22.98	22.73.

Mit Platinchlorid giebt seine Lösung einen amorphen, ziemlich dunkel gefärbten Niederschlag.

Das oxalsäure Salz wird von kaltem Wasser schwer, auch von heissem nicht eben leicht gelöst und aus letzterem in kleinen, körnigen Krystallen erhalten. Durch Alkalien, wie durch starke Säuren wird es leicht in Lösung gebracht. Obgleich ein neutrales Salz, reagirt es sauer. Es hat die Zusammensetzung



Ueber Chlorcalcium bleibt es unverändert; bei 100° verliert es das Krystallwasser leicht. Es wurden gefunden auf 100 Theile wasserfreien Salzes 10.98 H_2O (ber. 11.04); 19.76 S (ber. 19.63); 27.53 Oxalsäure (als Kalksalz gefällt; ber. 27.61).

Ich habe noch auf verschiedenen naheliegenden Wegen versucht, zu der neuen Base zu gelangen, doch stets mit negativem Erfolg, obgleich selbst geringe Mengen derselben durch die Silberreaction würden nachgewiesen werden und daher der Beobachtung nicht wohl entgehen können. — Während Sulfoeyan ammonium und Schwefelharnstoff in der Hitze wechselseitig und stets nur theilweise in einander übergeben, wird das Thiodicyandiamin nicht in gleicher Weise aus dem sulfocyan sauren Guanidin erzeugt, sondern wandelt sich vielmehr vollständig in dasselbe um. Längeres Erhitzen des Guanidin-

salzes hat nur den Erfolg, dass (durch Spaltung des Guanidins in Cyanamid und Ammoniak und Polymerisirung des letzteren) die sulfocyan-sauren Salze des Melamins und des Ammoniaks und durch Umlagerung des letzteren Schwefelharnstoff entstehen. — Weil beim Erhitzen einer Mischung von kohlen-saurem Guanidin und Harnstoff das Dicyandiamin sich bildet, so schien es denkbar, dass man in gleicher Weise die geschwefelte Base erhalten würde, wenn man statt des gewöhnlichen, den geschwefelten Harnstoff anwendete. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung nicht, auch nicht als freies Guanidin statt des kohlen-sauren genommen und sehr vorsichtig erhitzt wurde. Die Ueberlegung, dass das Thiodicyandiamin als eine Verbindung von Schwefelharnstoff mit Cyanamid angesehen werden kann, liess vermuthen, dass es als intermediäres Produkt auftreten möchte, wenn man ersteren durch Entziehung von H_2S (mittelst HgO) in Cyanamid verwandelt, oder wenn man letzteres durch H_2S in Schwefelharnstoff zurückführt. Es konnte jedoch, auch bei mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen, nicht aufgefunden werden. Auch habe ich versucht den Schwefelharnstoff, statt durch PCl_5 , durch Jod zu entschwe-feln mit oder ohne Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff oder dgl. als Lösungsmittel des Jods, aber ebenfalls ohne Erfolg. Es ist dennoch bisher keine andere Entstehungsweise des Thiodicyandiamins bekannt, als die Einwirkung von $CSCl_2$ oder von PCl_5 auf Schwefelharnstoff.

In beiden Fällen entsteht neben den bereits oben erwähnten Produkten in sehr geringer Menge noch das HCl -Salz einer neuen schwefelfreien Basis, über welche in der folgenden Mittheilung berichtet wird.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, substituirte Thiodicyandiamine durch Vereinigung von Senfölen mit Guanidinen darzustellen.

242. B. Rathke: Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn man, wie es in der vorstehenden Mittheilung beschrieben wurde, $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Schwefelharnstoff einwirken lässt, so entsteht neben den dort bereits erwähnten Produkten immer in sehr geringer Menge noch eine Substanz, welche dadurch characterisirt ist, dass sie, mit Kupfervitriol und Ammoniak gekocht, eine sehr schwer-lösliche Kupferverbindung in rosenrothen Nadelchen ausfallen lässt. Es findet sich diese Substanz, die sie sehr leichtlöslich ist, in den das Thiodicyandiamin enthaltenden Laugen, welche nach Ausscheidung des Schwefelharnstoffs übrig bleiben; wird aus diesen die Thio-base durch Oxalsäure gefällt, so braucht man nur das Filtrat mit $CaSO_4$ und überschüssigem NH_3 zu kochen, von niederfallendem Schwefelkupfer zu filtriren und erkalten zu lassen. Die Kupferver-