

213. W. Trzciński: Ueber die Einwirkung der Dibrombarbitursäure auf Sulfoharnstoff und sulfoeyansaure Salze.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer etwa vor einem Jahre im Journal für pract. Chemie¹⁾ veröffentlichten Abhandlung haben Nencki und Sieber gezeigt, dass die Dibrombrenztraubensäure sowie die Dibrombernsteinsäure in wässriger Lösung bei Gegenwart von Sulfoharnstoff leicht Brom abgeben, wobei Sulfoharnstoff unter Schwefelabscheidung zersetzt wird und Bromwasserstoff sich bildet. Andererseits ist es bekannt, dass bei der Einwirkung der Metallrhodanüre auf Haloïdverbindungen Substitution des Haloïdatoms durch die SCN-Gruppe stattfindet. So z. B. entsteht nach Lermontow²⁾ aus Methylenjodid und alkoholischem Rhodankalium das Methylenrhodanid.

Das Verhalten der Dibrombarbitursäure gegen Sulfoharnstoff und Sulfoeyanate ist ein anderes, — in beiden Fällen findet die Verdrängung des Broms und die Substitution desselben durch ein Molekül Sulfoharnstoffs resp. Metallrhodanürs statt.

Dibrombarbitursäure wurde in grösseren Quantitäten aus Harnsäure nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt. Eine Brombestimmung in dem zu den folgenden Reaktionen verwendeten Präparate ergab 55.79 pCt. Brom, die Formel $C_4O_3N_2H_2Br_2$ verlangt 55.94 pCt. Brom.

Vermischt man wässrige oder noch besser alkoholische Lösungen von Dibrombarbitursäure und Sulfoharnstoff, so entsteht augenblicklich ein weisser körniger Niederschlag, der, wie die genaue Untersuchung ergab, mit der von Nencki³⁾ durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Alloxan und Sulfoharnstoff erhaltenen Sulfopseudoharnsäure identisch ist. Der so erhaltene Körper war in Wasser, Alkohol und Ammoniak unlöslich. Aus heisser concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirte er in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. In fixen Alkalien löste er sich leicht auf und wurde durch Salmiak aus der Lösung gefällt. Beim anhaltenden Kochen der alkalischen Lösung wurde der Körper unter Bildung von Schwefelalkalien, beim gelinden Erwärmen dagegen unter Bildung von sulfodialursauen Salzen zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung in dem durch Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung erhaltenen und bei 100° getrockneten Präparate ergab 27.31 pCt. Stickstoff, die Formel $C_5H_6N_4SO_3$ verlangt 27.72 pCt. Stickstoff.

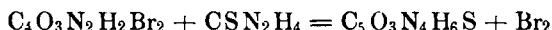
Operirt man in alkoholischer Lösung, so sind 3—3.5 g Sulfoharnstoff zur vollständigen Fällung von 10 g Dibrombarbitursäure als

¹⁾ Journ. für pract. Chem. [2], 25, 74.

²⁾ Diese Berichte VII, 1282.

³⁾ Diese Berichte IV, 722.

Sulfopseudoharnsäure nöthig. Diese Zahlen, sowie die Ausbeute, die nahezu theoretisch ist, zeigen, dass die Bildung der Sulfopseudoharnsäure nach der Gleichung:



erfolgt und jedenfalls ist dies die bequemste Methode, um grössere Quantitäten der Sulfopseudoharnsäure darzustellen.

Das Filtrat von der auf diese Weise gebildeten Sulfopseudoharnsäure bläut Jodkaliumstärkekleister und giebt beim Abdampfen ausser Bromwasserstoff einen ganz geringen festen Rückstand, vorwiegend aus einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung bestehend, die mit Wasser gekocht unter Abscheidung von Schwefel sich zersetzt.

Sulfopseudoharnsäure wurde auch von Mulder¹⁾ durch Einwirkung von Monobrombarbitursäure auf Sulfoharnstoff erhalten. Wie man sieht, ist die umständliche Ueberführung der Dibrombarbitursäure in die Monobromsäure zur Darstellung der Sulfopseudoharnsäure nicht erforderlich.

Werden alkoholische Lösungen von Rhodanammonium oder auch Rhodankalium mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung der Dibrombarbitursäure vermischt, so entstehen unter merklicher Temperaturerhöhung weisse Niederschläge, welche die respectiven Salze einer neuen Verbindung sind, die ich mit dem Namen Rhodanbarbitursäure bezeichne.

Zur Darstellung dieser Salze ist folgendes Verfahren empfehlenswerth: kalte alkoholische Lösung der Dibrombarbitursäure wird so lange mit der alkoholischen Lösung des Rhodansalzes versetzt, bis in einer herausgenommenen Probe Eisenchlorid eine rothe Färbung erzeugt, als Zeichen, dass überschüssiges Sulfocyanat vorhanden. Der abgeschiedene Niederschlag wird mit Alkohol gut ausgewaschen, an der Luft getrocknet und aus heissem Wasser, worin er leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sowohl das Ammonium- wie das Kaliumsalz sind in Alkohol fast ganz unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiren aus den wässrigen Lösungen in farblosen rhombischen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Die Analysen des bei 100^o getrockneten Kaliumsalzes ergaben mit der Formel $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2\text{SK}$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Die obige Formel verlangt
C	27.16	26.89 pCt.
H	1.35	0.89 »
N	19.11	18.82 »
S	13.98	14.34 »
K	17.14	17.48 »

¹⁾ Diese Berichte XII, 2309.

Das Ammoniumsalz ist nach der Formel $C_5O_3N_3H_2S(NH_4)$ zusammengesetzt. Die Analysen des lufttrockenen Präparates ergaben:

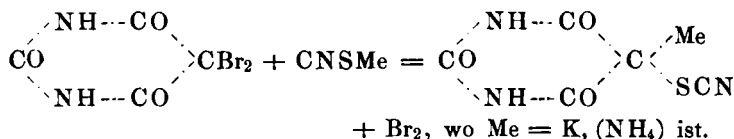
	Gefunden	Für die obige Formel berechnet
C	29.90	29.70 pCt.
H	3.31	2.97 »
S	16.08	15.84 »

Wie besonders angestellte Versuche ergaben, wirkt auf 1 Molekül der Dibromsäure 1 Molekül des Rhodanates. In einem Versuche waren zur Fällung von 20 g Dibrombarbitursäure 6 g Rhodanammonium statt der berechneten Menge 5.3 erforderlich.

In geringer Menge entsteht hier neben viel Bromwasserstoff noch Bromammonium resp. Bromkalium und eine gelbe, in Aether und Wasser lösliche, stickstoff- und schwefelhaltige, krystallinische Substanz.

Die Einwirkung der Rhodansäure auf die Dibrombarbitursäure findet auch statt, wenn die Substanzen trocken mit einander verrieben werden; die Masse färbt sich tief gelb, es entweicht Brom und es entsteht das respective Salz der Rhodanbarbitursäure.

Die Reaktion zwischen der Dibrombarbitursäure und den sulfocyanösen Salzen besteht danach einfach in der Verdrängung der zwei Bromatome durch das Rhodansalz im Sinne folgender Gleichung:



Dass das Kohlenstoffatom der in der Barbitursäure vorhandenen Methengruppe mit Metallen direkt in Verbindung zu treten vermag, haben vor Kurzem M. Conrad und M. Guthzeit¹⁾ unstreitig bewiesen.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Dibrombarbitursäure auf Sulfocyanate, wobei durch Einwirkung von Brom auf Alkohol viel Bromwasserstoffsäure entsteht, nicht die freie Rhodanbarbitursäure, sondern deren Salze erhalten werden.

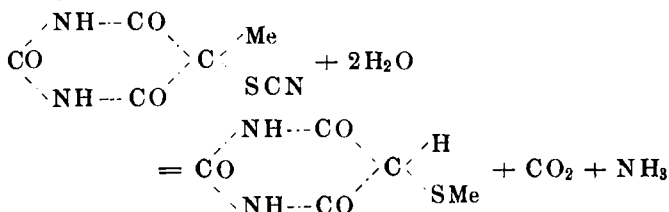
In der wässrigen Lösung des rhodanbarbitursäuren Kaliums oder Ammoniums erzeugen Blei- und Silbersalze weisse, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, deren wässrige Lösungen sich beim Kochen zersetzen. Das durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Salz ist krystallinisch und nach der Formel $C_5O_3N_3H_2SAg$ zusammengesetzt. Durch Zusatz von Weinsäure zur concentrirten Lösung des rhodanbarbitursäuren Kaliums wird kein Weinstein abgeschieden. Beim Kochen der wässrigen Lösungen des rhodanbarbitursäuren Kaliums

¹⁾ Diese Berichte XV, 2847.

oder Ammoniums mit Schwefelammonium bildet sich Rhodanammonium, was diese Salze als Rhodanäther charakterisirt.

Es ist mir nicht gelungen, die freie Rhodanbarbitursäure abzuscheiden. Vermischt man concentrirte Lösungen ihrer Salze mit überschüssiger Salzsäure, so entsteht ein krystallinischer, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich aber nicht umkrystallisiren lässt, indem er, schon gelinde mit Wasser erwärmt, sich zersetzt, wobei Sulfodialursäure, Blausäure, Sulfoeyansäure und ein in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper entstehen. Auf dieselbe Weise werden rhodanbarbitursäure Salze beim Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Viel glatter im Sinne der Gleichung:



zerfällt das Kalium- oder Ammoniumsalz der Rhodanbarbitursäure durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Die Flüssigkeit färbt sich tief gelb, es entweicht Ammoniak und durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wird das für die Sulfodialursäure charakteristische saure Kaliumsalz als gelber, körniger, krystallinischer, in Wasser sehr schwer, in Alkalien dagegen leicht löslicher Niederschlag abgeschieden.

Nencki¹⁾ erhielt die Sulfodialursäure aus Sulfopseudoharnsäure durch Erwärmen der letzteren mit Alkalien. Die Elementaranalysen der von ihm aus dem Kaliumsalze abgeschiedenen freien Säure ergaben: 25.8 pCt. C, 3.4 pCt. H, 15.0 pCt. N und 17.1 pCt. S, woraus Nencki die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnet und dazu bemerkt, dass die Zersetzbarkeit der freien Säure beim Trocknen eine genaue Bestimmung des Krystallwassers nicht zulässt.

Genau die gleiche Wahrnehmung machte ich mit der aus rhodanbarbitursäuren Salzen erhaltenen Sulfodialursäure. Die bloss über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	25.89	25.66 pCt.
H	3.73	3.74 »
N	15.03	14.97 »

¹⁾ Diese Berichte IV, 723.

Aus gleichem Grunde wie Nencki konnte auch ich nicht die Säure krystallwasserfrei erhalten, — die Elementaranalysen der bei 100—130° getrockneten Präparate ergaben keine unter einander genau stimmende Zahlen.

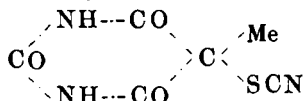
Das für die Sulfodialursäure charakteristische gelbe Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C_4H_3O_3N_2SK + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
K	18.11	18.09 pCt.
N	13.24	12.95 »

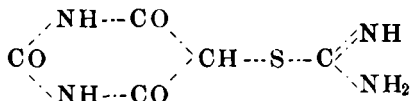
Das Krystallwasser entweicht selbst bei 140° nicht.

Wird die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure übergossen, so löst sie sich anfänglich mit rosa Farbe darin auf; beim gelinden Erwärmen findet lebhafte Einwirkung statt und die Sulfodialursäure wird in die Nitrobarbitursäure verwandelt.

Der Umstand, dass aus den rhodanbarbitursäuren Salzen und der Sulfopseudoharnsäure dieselbe Sulfodialursäure entsteht, ist für die molekulare Struktur der Sulfopseudoharnsäure maassgebend. Da den rhodanbarbitursäuren Salzen jedenfalls die Strukturformel



zukommt und durch Verseifen daraus Sulfodialursäure entsteht, so muss auch in der Sulfopseudoharnsäure das Schwefelatom sein, welches den Sulfoharnstoffrest mit dem Malonyl der Barbitursäure verbindet und folglich Sulfopseudoharnsäure nach der Formel



zusammengesetzt sein.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki. April 1883.

214. Alex. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. April.)

Obschon das Wasserstoffsperoxyd seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, hat dasselbe als Oxydationsmittel wohl noch gar keine Anwendung in den analytischen Laboratorien gefunden. Diese Thatsache dürfte nur aus dem Umstande zu erklären sein, dass concen-