

löslich bleibt es nach Verdunsten des Lösungsmittels als glasartiger Firniss zurück. Analyse:

Ber. für $(C_8H_{15}CO_2)_2Ba$		Gefunden	
Ba	30.65	30.10	30.51 pCt.

Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure leicht erhalten und vom Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation getrennt. Der Siedepunkt liegt bei $206 - 208^\circ$ (uncorr.). Es stellt ein schweres, schwach riechendes Oel dar, welches, längere Zeit aufbewahrt, eine violette Färbung annimmt und durch Wasser schwer zersetzlich ist.

Ber. für $C_8H_{15}COCl$		Gefunden	
Cl	20.35	20.70	pCt.

Das Amid, aus dem Chlorid dargestellt, bildet, aus benzolhaltigem Ligroin umkrystallisirt, grosse, dünne Blätter, welche einen starken Silberglanz zeigen. Schmelzpunkt $128 - 129^\circ$. Es ist auch in kochendem Wasser schwer löslich, Alkohol, Aether und Benzol nehmen es leicht auf. Ich habe diesen Körper nicht analysirt, weil er, wie gesagt, früher von Markownikow dargestellt wurde. Er giebt den Schmelzpunkt zu $128 - 130^\circ$ an.

441. H. Salkowski: Zur Kenntniss der Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Königl. Akademie zu Münster i. W.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die folgenden Zeilen sollen einige in der Literatur befindliche irrige Angaben über substituirte Thioharnstoffe berichtigen und einen Beitrag zur Kenntniss ihrer Bildungsweise liefern.

I. Benzylthioharnstoff.

Durch meine Untersuchung über das ätherische Oel des weissen Senfs¹⁾ wurde ich veranlasst, die benzylirten Thioharnstoffe darzustellen, und habe dabei Nachstehendes beobachtet.

1. Symmetrischer Dibenzylthioharnstoff, $CS(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, schmilzt nicht, wie Strakosch²⁾ angiebt, bei 114° , sondern bei 148° . Die aus Alkohol in glänzenden Blättern krystallisirende Verbindung wird, wie bekannt, leicht erhalten durch Erhitzen einer

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2137.

²⁾ Diese Berichte V, 696.

alkoholischen Lösung von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Da hierzu immerhin langes Kochen erforderlich ist, versuchte ich, die Spaltung des zuerst gebildeten benzylthiocarbaminsäuren Benzylamins, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, ohne Lösungsmittel zu bewirken. Die eben genannte Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol beim Nachlassen der freiwillig eingetretenen Erwärmung als schöne weisse Krystallmasse aus. Eine längere Zeit im Exsiccator aufbewahrte Probe von 0.1610 g gab, mit reinem Natriumcarbonat und Kaliumchlorat verbrannt, 0.2535 g Baryumsulfat = 21.65 pCt. Schwefel (ber. 22.07 pCt.). Die Substanz schmilzt bei ungefähr 119° und entwickelt dann fortdauernd Schwefelwasserstoff, während der Schmelzpunkt des Rückstandes ansteigt.

0.705 g des Thiocarbamats verloren, auf 100° im trocknen Luftstrom erwärmt, innerhalb einiger Stunden 0.085 g = 12.04 pCt. (ber. für 1 Molekül Schwefelwasserstoff 11.72 pCt.). Der Rückstand zeigte bei weiterem einstündigen Erwärmen auf 100° nur noch eine geringfügige Gewichtsabnahme und erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Dibenzylthioharnstoff. 8 g Thiocarbamat lieferten in derselben Weise bei 125° 7 g Rückstand, der 5.7 g aus Alkohol krystallisirten Thioharnstoff ergab.

Von den analytischen Belegen greife ich der Kürze halber nur eine Schwefelbestimmung heraus:

0.1908 g nach der Methode von Sauer¹⁾ verbrannt, gaben 0.1758 g Baryumsulfat, entsprechend 12.66 pCt. Schwefel (ber. 12.50 pCt.).

Der *s*-Dibenzylthioharnstoff giebt beim Erhitzen mit Phosphorsäure nur Spuren, beim Erhitzen mit Salzsäure am Rückflusskühler oder unter Druck (bei 150°) keine merklichen Mengen von Benzylsenfö. Die Untersuchung der Reactionsproducte ist noch nicht abgeschlossen.

2. Monobenzylthioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Paterno und Spica²⁾ geben an, den Monobenzylthioharnstoff durch Kochen wässriger Lösungen von salzsaurem Benzylamin und Rhodankalium erhalten zu haben und beschreiben ihn als eine in Wasser

¹⁾ Fresenius' Zeitschrift 12, 32 (1873). Ich habe es zweckmässig gefunden, das Ende des Sauerstoff zuführenden Rohres mit einer kurzen Rolle von Platindrahtnetz zu umgeben. Die Verengung des Verbrennungsrohres ist entbehrlich, ebenso die Erweiterung des Sauerstoff zuführenden Rohres. Die hier besprochenen Substanzen konnten direct im Luftstrom erhitzt werden, welcher auch während der ganzen Verbrennung unterhalten wurde, um eine Rückwärtsbewegung flüchtiger Zersetzungsproducte zu verhindern.

²⁾ Gazzetta chimica ital. 5, 388; diese Berichte IX, 81.

leicht lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 101°. Ich kann nur annehmen, dass Paternò und Spica das hierbei zuerst entstehende Benzylaminrhodanat als den (isomeren) Benzylthioharnstoff angesprochen haben, denn dasselbe ist leicht löslich und schmilzt nach meiner Erfahrung gegen 95°. Thatsächlich ist Monobenzylthioharnstoff — wie es nicht anders zu erwarten war — in Wasser fast vollkommen unlöslich und schmilzt erst bei 164°. Mit diesen Eigenschaften erhält man ihn durch directe Vereinigung von Benzylsenföl mit Ammoniak in alkoholischer Lösung; dieselben besitzt er aber auch, wenn durch Umsetzung von Benzylaminrhodanat erhalten. Diese Umwandlung vollzieht sich bei reinem, aus Benzylamin und Rhodanwasserstoffsäure dargestelltem Rhodanat, ebenso wie bei einem Gemenge molecularer Mengen von salzsaurem Benzylamin und Rhodankalium oder -Ammonium¹⁾, bei Wasserbadtemperatur äusserst langsam. 7.456 g strahlig krystallinisches, in Wasser klar lösliches Benzylaminrhodanat lösten sich nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht mehr völlig klar. Der Rückstand betrug aber nur 0.061 g, also noch nicht 1 pCt. der gesammten Menge (er wurde als Benzylthioharnstoff identificirt). Auch durch Kochen wird eine Lösung von Benzylaminrhodanat nur sehr langsam verändert.

In höherer Temperatur vollzieht sich die Umwandlung entsprechend leichter. 4.012 g, circa 14 Stunden im Paraffinbade auf 110° erhitzt, hinterliessen beim Behandeln der erstarrten und fein zerriebenen Schmelze mit Wasser 3.520 g = 87.7 pCt. unlöslichen Rückstand d. h. Benzylthioharnstoff.

Will man die letztere Methode zur Darstellung des Monobenzylthioharnstoffs benutzen, so empfiehlt es sich, die Temperatur so niedrig als möglich zu halten, weil, je höher dieselbe, desto mehr *s*-Dibenzylthioharnstoff als Nebenproduct entsteht, entsprechend der zuerst von A. W. Hofmann²⁾ am rhodanwasserstoffsäuren Anilin beobachteten Zersetzung in Diphenylthioharnstoff und Rhodanammonium. Wählt man als Reactionstemperatur 150° oder auch nur 140°, so ist die Menge des dibenzylirten Harnstoffs bereits so gross, dass er — als schwerer löslich — aus der alkoholischen Lösung des Productes zuerst krystallisirt. Derartige Gemische von Mono- und Dibenzylthioharnstoff sind dann sehr schwierig zu trennen.

¹⁾ Dass dieses Gemenge nach dem Eindampfen seiner wässerigen Lösung aus Chlorkalium resp. -Ammonium und rhodanwasserstoffsäurem Benzylamin besteht, lässt sich durch Behandlung mit Alkohol nachweisen, welcher die Chloride in annähernd berechneter Menge ungelöst lässt, während beim Verdunsten des Alkohols Benzylaminrhodanat mit allen Eigenschaften des direct dargestellten zurückbleibt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 142.

Der Monobenzylthioharnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in circa 61 Theilen Alkohol (von 95 Volumprocent) und krystallisirt aus stärkeren Lösungen in sehr charakteristischen, weissen, baumförmig verästelten oder zu halbkugeligen Drusen vereinigten Nadeln. Er schmilzt bei 164°.

0.1069 g (aus dem Rhodanat dargestellt) gaben nach Sauer verbrannt 0.1505 g Baryumsulfat, entsprechend 19.35 pCt. Schwefel (ber. 19.28 pCt.)

3. Unsymmetrischer Dibenzylthioharnstoff, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$. Paternò und Spica¹⁾ geben an, diesen Körper durch Kochen von salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium erhalten zu haben und beschreiben ihn als grosse farblose Nadeln, mässig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und bei 156 bis 157° schmelzend. Auch hier scheinen die Autoren einer Täuschung unterlegen zu sein.

Dampft man die Lösungen der genannten Substanzen ein, so vollzieht sich allerdings allmählich eine Umsetzung in Chlorkalium und Dibenzylaminrhodanat, obwohl auch diese wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Dibenzylamins nur unvollkommen und bei wiederholtem Lösen und Wiedereindampfen; aber α -Dibenzylthioharnstoff entsteht hierbei nicht oder nur in verschwindender Menge. Das Dibenzylaminrhodanat kann man bequemer und reiner durch Auflösen von Dibenzylamin in heisser, sehr verdünnter Rhodanwasserstoffsäure gewinnen; es scheidet sich beim Erkalten in grossen, farblosen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 164—165° ab, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Hierbei bleiben freilich in der Regel einige Oeltröpfchen ungelöst, welche nicht etwa aus einer Verunreinigung des Dibenzylamins, sondern aus α -Dibenzylthioharnstoff bestehen, wie der Schmelzpunkt nach dem Erstarren beweist. Durch längeres (15 stündiges) Kochen einer wässrigen Lösung von Dibenzylaminrhodanat am Rückflusskühler konnte indessen eine merkliche Umsetzung nicht erzielt werden.

Zur Ueberführung in α -Dibenzylthioharnstoff wird das Rhodanat am besten einige Stunden bei 140° erhalten, nachdem es durch einmaliges höheres Erwärmen verflüssigt ist. Bei wesentlich niedrigerer Temperatur erstarrt nämlich das Rhodanat und die Umwandlung erfolgt dann zu langsam. Das Product wird durch heisses Wasser von unverändertem Rhodanat befreit und dann aus Alkohol krystallisirt. So wurde der α -Dibenzylthioharnstoff in kleinen, drusenförmig vereinigten Krystallen erhalten, denen eine gelbe, durch Thierkohle nicht entfernbare Färbung anhaftete. Sie schmolzen bei 141°.

¹⁾ a. a. O.

Die Schwefelbestimmung nach Sauer's Methode ergab aus 0.1837 g Substanz 0.1670 g Baryumsulfat, entsprechend 12.50 pCt. Schwefel (berechnet 12.50 pCt.)

II. Andere Thioharnstoffe.

Einmal auf die Ungenauigkeit der vorhandenen Angaben aufmerksam geworden habe ich den Gegenstand noch etwas weiter verfolgt. Insbesondere interessirte mich die Frage, ob die Rhodanate der Amine nur in *statu nascendi* oder auch in fertigem Zustande in Thioharnstoffe umgewandelt werden können. Während die oben mitgetheilten Beobachtungen an den Rhodanaten des Mono- und Dibenzylamins unzweifelhaft für die letztere Alternative sprechen, widerstreitet dem die bestimmte Behauptung von Clermont ¹⁾, dass rhodanwasserstoffsäures Anilin auf keine Weise, selbst nicht durch Erhitzen auf 190° in den isomeren Phenylthioharnstoff übergehe, und sie ist wohl die Ursache, dass man sich mehr der Annahme zuzuneigen scheint, dass Rhodanate nur in *statu nascendi* in Thioharnstoffe übergehen können. Unter Anderem hat Rathke ²⁾ auf diese Annahme eine Deutung der Bildung des Monophenylthioharnstoffs und analoger Verbindungen begründet, welcher ich freilich schon deshalb nicht beipflichten kann, weil sie mir nur eine Erklärung für die Entstehung von Thioharnstoffen aus Rhodanammonium, nicht aber für die ebenso sicher nachgewiesene Bildung mittelst Rhodankalium zu enthalten scheint.

Was nun die erwähnte Angabe von Clermont betrifft, so habe ich das Verhalten des rhodanwasserstoffsäuren Anilins bei 190° allerdings nicht geprüft, weil es mir genügte, zu constatiren, dass das Salz glatt in Phenylthioharnstoff übergeht, wenn man seine Lösung auf dem Wasserbade eindampft und dann noch 2—3 Stunden darauf verweilen lässt. Man findet dann eine strahlig-krySTALLINISCHE, ziemlich harte Masse vor, die sich in Wasser fast nicht mehr löst, dagegen leicht in Alkohol und daraus in den bekannten Formen des Phenylthioharnstoffs vom Schmelzpunkt 154° krySTALLISIRT. Bei den bekannten Eigenschaften dieser Verbindung, die ich mir auch zum Vergleich aus salzsaurem Anilin und Rhodanammonium, sowie Rhodankalium darstellte, glaubte ich von einer Analyse absehen zu dürfen.

Es steht also unzweifelhaft fest, dass substituirte Thioharnstoffe sich aus fertigen Rhodanaten gerade so gut bilden wie der Thioharnstoff *κατ' ἐξοχήν* und zwar geht die Bildung des Phenylderivats viel leichter vor sich als die der Benzylderivate, deren Radikal der Fettreihe näher steht. Ob die Rhodanate der fetten Amine einer solchen

¹⁾ Diese Berichte X, 493, Corresp. (1877). Das Original (Bull. soc. chim 1876) stand mir nicht zur Verfügung.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3104.

Umwandlung unfähig sind, wie man aus Clermont's Angaben schliessen könnte, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten. Beim Methylaminrhodanat habe ich bis jetzt auch bei 185° keine sicheren Anzeichen von Harnstoffbildung beobachten können. Allerdings ist dieser Nachweis hier auch viel schwieriger zu führen wegen der Löslichkeit des betreffenden Thioharnstoffs.

Bei dieser Gelegenheit seien mir noch einige Angaben über die Eigenschaften der methylirten Thioharnstoffe gestattet.

Vom Monomethylthioharnstoff wird in verschiedenen Handbüchern angegeben, dass er unterhalb 100° schmelze. Diese Angabe ist wiederum eine irrige, hervorgegangen aus dem Missverständniss einer Notiz von Bernthsen und Klinger¹⁾, die sich nicht auf den Methylthioharnstoff selbst, sondern dessen jodwasserstoffsäures Salz bezieht. Nach meiner Bestimmung schmelzen die schönen Krystalle, die beim Verdunsten einer Lösung von Methylsenföl in alkoholischem Ammoniak anschliessen, bei 119—120°. Die Krystalle scheinen dem triklinen System anzugehören, was näher festgestellt werden soll.

Den symmetrischen Dimethylthioharnstoff kannte man bis vor Kurzem nur in flüssiger Form. Im vorigen Jahre hat ihn jedoch O. Hecht²⁾ krystallisirt erhalten und giebt an, dass er bei 49° erweiche und bei 51.5° völlig geschmolzen sei. Ich habe ihn sowohl auf demselben Wege wie Hecht (aus Methylsenföl und Methylamin) als durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Methylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt und durch ruhiges Stehen im Exsiccator krystallisirt erhalten. An dem auf letztere Art erhaltenen, noch nicht ganz reinen Product wurde der Schmelzpunkt 49 — 50° beobachtet.

Die Darstellung des unsymmetrischen Dimethylthioharnstoffs, der noch nicht beschrieben zu sein scheint, beabsichtige ich demnächst zu versuchen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 493.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 286.
