

482. H. Salkowski: Zur Kenntniss der Thioharnstoffe II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i. W.]
 (Eingegangen am 14. August, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ich habe meine Versuche über Bildung von substituirten Thioharnstoffen aus den Rhodanaten der Amine fortgesetzt und erlaube mir die bisher erlangten Resultate der Gesellschaft vorzulegen.

I. Monosubstituirtre Harnstoffe.

Gegen Ende meiner vorigen Mittheilung¹⁾ findet sich die Angabe, dass ich beim Erhitzen von Methylaminrhodanat bis 185° keine sicheren Anzeichen von Harnstoffbildung habe beobachten können. Unter Anzeichen von Harnstoffbildung habe ich an dieser Stelle die Bildung in Substanz d. h. in Krystallen verstanden, wie aus dem nachfolgenden Satze hervorgeht, der die Ursache jenes Misserfolges in der Leichtlöslichkeit des betreffenden Thioharnstoffs sucht. Durch Anwendung der Entschwefungsmittel, insbesondere ammoniakalischer Silberlösung und alkalischer Bleilösung, habe ich mich jedoch bald überzeugt, dass schon bei viel tieferen Temperaturen als die angegebene reichliche Mengen von Thioharnstoffen sowohl aus Methylamin-, als aus Aethylaminrhodanat entstehen. Schon nach 2½ stündigem Erhitzen der genannten Salze im trockenen Zustande auf 100° wurden bei der Prüfung einer in Wasser gelösten Probe mit ammoniakalischer Silberlösung Spuren von Bräunung d. h. Bildung von Schwefelsilber beobachtet; nach weiterem 2 stündigen Erhitzen auf 120° war die Reaction schon stärker, wengleich die Fällung auch anfangs noch weiss erschien (von überschüssigem Rhodansilber).

Um die Bildung der Thioharnstoffe aus Rhodanaten besser verfolgen und den Einfluss der Temperatur und der Dauer des Erhitzens feststellen zu können, unternahm ich die quantitative Bestimmung der in dem erhitzten Product enthaltenen Mengen Thioharnstoff und unveränderten Rhodanats. Um hierzu eine Methode zu finden, dachte ich die ammoniakalische Silberlösung zu benutzen und sie hat sich in der That hierzu völlig brauchbar erwiesen.

Vor Darlegung der Trennungsmethode führe ich einige Bestimmungen von reinen Thioharnstoffen durch Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung und Wägung des Schwefelsilbers als metallisches Silber²⁾ an, um zu zeigen, dass dies Verfahren sich zur Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 24, 2724 (1891).

²⁾ Schwefelsilber wird beim Glühen an der Luft mit einem Bunsenschen Brenner bekanntlich nicht vollständig in Silber verwandelt. Aber auch durch Glühen im Wasserstoffstrom erfolgt die Reduction nur sehr langsam und ist nach meinen Erfahrungen erst nach mehrstündigem Erhitzen

von Thioharnstoffen eignet. Bei der Berechnung des Thioharnstoffs aus dem gefundenen Silber ist vorausgesetzt, dass der ganze Schwefelgehalt des Thioharnstoffs als Schwefelsilber Ag_2S gefällt wird. Je 2 Atomen Silber entspricht als 1 Mol. des Thioharnstoffs.

	Angewendete Substanz.	erhaltenes Ag.	Thioharnstoff.
Methylthioharnstoff	0.0938	0.2266 =	0.0944
Symmetr. Dimethylthioharnstoff	0.1029	0.2134 =	0.1028
Aethylthioharnstoff	0.0970	0.2025 =	0.0975
Symmetr. Diäthylthioharnstoff	0.1184	0.1866 =	0.1140

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine genügende, um die Methode zur Bestimmung der mono- und symmetrisch disubstituirten Thioharnstoffe benutzen zu können.

Zur Trennung von Thioharnstoffen und Rhodanaten benutze ich folgende Methode. Das zu untersuchende Gemisch wird in Wasser gelöst, die nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat versetzt. Es fällt ein Gemenge von Schwefelsilber und Rhodansilber, dessen Färbung erst nach einiger Zeit ihr Maximum erreicht, da der Thioharnstoff nicht momentan zersetzt wird. Von Rhodansilber bleibt je nach den Umständen ein grösserer oder kleinerer Theil durch das Ammoniak gelöst, scheidet sich wohl auch theilweise wieder in Krystallfittern aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden zur Fällung des gelösten Rhodansilbers mit Schwefelsäure angesäuert (wodurch oft nur eine Trübung entsteht) und zum Absetzen im Dunkeln weggestellt. Das Gemenge von Schwefelsilber und Rhodansilber wird nun mit Cyankaliumlösung in der Kälte digerirt, bis alles Rhodansilber sicher gelöst ist. Es löst sich auch etwas Schwefelsilber, das sich jedoch bei genügender Verdünnung wieder ausscheidet¹⁾. Jetzt wird filtrirt und ausgewaschen, das Schwefelsilber als Silber gewogen, Filtrat und Waschwasser mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch das gelöste Rhodansilber gefällt wird und

vollständig oder nahezu vollständig. Dagegen braucht man das einige Zeit im offenen Tiegel erhitzte und grösstentheils schon in Silber verwandelte Schwefelsilber nur bis zum Schmelzen zu erhitzen (was mit der Gebläseflamme ganz leicht gelingt) und einige Minuten darin zu erhalten, um völlig genaue Resultate zu erhalten. Wahrscheinlich erfolgt die Oxydation der letzten Reste des Schwefels durch den vom schmelzenden Silber aufgenommenen Sauerstoff. Zum Belege führe ich nachstehende Zahlen an. Als Material diente durch Erhitzen getrocknetes Silbernitrat, welches 63.53 oder bei Berechnung nach den genauesten Atomgewichten 63.50 pCt. Silber enthält. Die Fällung geschah durch Schwefelammonium.

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 178.

bis zur völligen Vertreibung des Cyanwasserstoffs auf dem Wasserbade erwärmt. Versäumt man letzteres, so bleibt Rhodansilber gelöst.

1. 0.1890 g AgNO_3 gaben nach starkem Glühen des Schwefelsilbers im Rose'schen Tiegel im schnellen Wasserstoffstrom 0.1217 Ag = 64.39 pCt.; darauf geschmolzen 0.1201 Ag = 63.54 pCt.

2. 0.1883 g AgNO_3 gaben nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen des Schwefelsilbers im Schiffchen im Wasserstoffstrom 0.1211 Ag = 64.31 pCt. Der aus dem Erhitzungsrohr entweichende Wasserstoff bräunte in diesem Stadium noch Bleipapier. Diese Reaction verschwand erst nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen; das Silber wog nunmehr 0.1201 g = 63.78 pCt. Nun geschmolzen betrug es 0.1198 g = 63.62 pCt.

3. 0.2227 AgNO_3 gaben nach dem Glühen des Schwefelsilbers an der Luft und Schmelzen auf dem Gebläse 0.1412 Ag = 63.40 pCt.

Die Mittelzahl aus den drei Bestimmungen durch Schmelzung des Silbers ist 63.52 pCt. (ber. 63.50).

Nach völligem Entweichen der Blausäure darf man diese zweite Fällung von Rhodansilber ohne Bedenken mit der ersten, bei der sich noch das überschüssige Silber befindet, vermischen und beid zusammen abfiltriren (ist die Blausäure nicht völlig entfernt, so würde hierbei natürlich Silbercyanid fallen). Das Rhodansilber wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei ca. 105° getrocknet, gewogen, dann zur Controlle noch geglüht und das Silber auf dem Gebläse geschmolzen, wobei sich in der Regel ein sehr kleines Plus an Silber ergab. Endlich ist noch zu bemerken, dass das Filtrat von der zweiten Rhodansilberfällung (wenn diese für sich allein filtrirt war) gewöhnlich kleine, durch Schwefelwassertoff nachweisbare Spuren von Silber enthält; diese wurden zwar in einigen Fällen bestimmt, sind aber im Allgemeinen nicht weiter berücksichtigt, da die Analysen wegen der Nebenreactionen, denen die Rhodanate der Amine in höherer Temperatur unterliegen, ohnehin nicht genau auf 100 pCt. stimmen können.

Beleganalysen:

	angewendet in pCt.			erhalten	in pCt.
1. Methylthioharnstoff	0.0559	30.69	0.1360 Ag	= 0.05667 Thioharnstoff	31.15
Rhodanammonium	0.1259	69.31	0.2700 AgCN	= 0.1236 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$	67.99
	0.1818	100.00		0.18027	99.14
	angewendet in pCt.			erhalten	in pCt.
2. Aethylthioharnstoff	0.0890	45.11	0.1859 Ag	= 0.0895 Thioharnstoff	45.34
Rhodanammonium	0.1083	54.89	0.2373 AgCNS	= 0.1086 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$	55.06
	0.1973	100.00		0.1981	100.40

Die 0.2373 g AgCNS hinterliessen, um ein Beispiel anzuführen, 0.1545 Ag, entsprechend 0.1087 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ = 55.12 pCt.

Ich komme nun zu den Versuchen über die Umwandlung der Aminrhodanate in Thioharnstoffe. Dieselben wurden mit den Rhodanaten von Methylamin und Aethylamin ausgeführt. Zum Erhitzen

diente ein Paraffinbad. Ich hatte anfänglich die Absicht, in dem Erhitzungsproduct nur das Verhältniss zwischen unzersetztem Rhodanat und entstandenem Thioharnstoff festzustellen und habe auf diese Art auch eine Versuchsreihe ausgeführt, die hier fortgelassen ist; später ist jedoch das angewendete Rhodanat stets gewogen worden, um aus den Resultaten der Analyse gleichzeitig schliessen zu können, in wie weit die Reaction glatt verlaufen war, d. h. wie viel Procent der ursprünglichen Substanz nach dem Erhitzen aus Thioharnstoff und unverändertem Rhodanat bestanden. Je höher die angewendete Temperatur, desto mehr weicht diese Summe von 100 ab, d. h. desto mehr Nebenproducte bilden sich. Bei der ausserordentlichen Zerfliesslichkeit der Aminrhodanate ist es übrigens kaum möglich, die Substanz völlig wasserfrei zur Wägung zu bringen; auch hierin liegt eine Ursache für einen kleinen Fehlbetrag der Analyse. Die Resultate der Versuche gebe ich der Raumersparniss halber in nachstehender Tabelle, die nach dem Vorausgeschickten wohl verständlich sein wird. Aus demselben Motive habe ich die überall ausgeführten Controllbestimmungen des Rhodansilbers als metallisches Silber fortgelassen (vergl. die Anmerkung).

An- gewandte Substanz	Temp. des Erhitzens	Dauer	Ag aus Ag ₂ S	= Thio- harnstoff	AgCNS	= Rhodanat	in pCt.	Summe
1. Versuche mit Methylaminrhodanat.								
0.232	130°	5 ³ / ₄ Std. {	0.1833	0.07637	—	—	32.92	} 98.98
			—	—	0.2827	0.1533	66.06	
0.232	130°	8 » {	0.2143	0.08929	—	—	38.49	} 98.34
			—	—	0.2561	0.13885	59.85	
0.245	150°	5 ³ / ₄ » {	0.2907	0.12113	—	—	49.44	} 82.64
			—	—	0.1500 ¹⁾	0.08134	33.20	
2. Versuche mit Aethylaminrhodanat.								
0.289	130°	5 ³ / ₄ Std. {	0.1767	0.08508	—	—	29.44	} 98.55
			—	—	0.3188	0.1997	69.11	
0.277	130°	8 » {	0.1982	0.09543	—	—	34.45	} 96.87
			—	—	0.2760	0.1729	62.42	
0.320	150°	5 ³ / ₄ » {	0.3239	0.15595	—	—	48.73	} 81.44
			—	—	0.1675 ¹⁾	0.10467	32.71	

Aus diesen Zahlen ergibt sich ein allmähliches Ansteigen des Thioharnstoffs mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, sowie wesentlich gleiches Verhalten der Methyl- und Aethylverbindung. Bei der Temperatur von 150° fehlen an dem Product in Folge von Nebenreactionen schon fast 20 pCt. der angewendeten Substanz. Auf Anwendung höherer Temperatur wurde deshalb verzichtet.

¹⁾ In diesen beiden Fällen geschah die Bestimmung des Rhodansilbers direct als Silber; für die tabellarische Anordnung sind die betreffenden Zahlen (0.0976 resp. 0.1087) in Rhodansilber umgerechnet.

II. Unsymmetrische disubstituirte Thioharnstoffe.

Die Bildung von unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffen aus den Rhodanaten der secundären Amine hat insofern ein besonderes Interesse, als derartige Verbindungen in der Fettreihe noch so gut wie unbekannt sind, während in der aromatischen mehrere solcher Thioharnstoffe beschrieben sind¹⁾.

Bevor ich auf diesen Gegenstand näher eingehe, muss ich mich mit einer Abhandlung von G. Mazzara²⁾ beschäftigen, in welcher dieser mehrere meiner Angaben in meiner vorigen Mittheilung, durch welche ich genöthigt war, solche von Paternò und Spica zu berichtigen, in Zweifel zieht. Wengleich der Verfasser meine Angaben bis auf Differenzen in mehreren Schmelzpunkten schliesslich bestätigt, so dass ich mir ein näheres Eingehen auf die Abhandlung sparen könnte, so nöthigt mich doch die Art der Darstellung, welche geeignet ist, den nicht sehr aufmerksamen Leser in der Meinung zu erhalten, ich hätte gegen Paternò und Spica Unrecht behalten, sowie die Art und Weise, in welcher Mazzara unzutreffende Angaben der genannten Autoren benutzt, um seine Befunde scheinbar zu bestätigen, zu einer Abwehr dieses Angriffs.

Ich kann den durch keinerlei thatsächlichen Befund gestützten Zweifel Mazzara's an der Richtigkeit meiner Angaben über Monobenzylthioharnstoff und symmetrischen Dibenzylthioharnstoff um so mehr übergehen, als dieselben von A. E. Dixon³⁾ durchaus bestätigt werden und mich auf eine kurze Widerlegung seiner übrigen Einwände beschränken.

Seinen Angriff auf meine Angaben über Dibenzylaminrhodanat und den unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff eröffnet Mazzara mit der Bemerkung, ich hätte keine sichere Probe dafür angegeben, dass die als solche beschriebenen Verbindungen sie wirklich seien und dass eine Schwefelbestimmung nicht ausreiche, ihre Zusammensetzung zu entscheiden. Was den ersten Vorwurf betrifft, so hätte Mazzara besser gethan, ihn an die Adresse seiner schon genannten Landsleute zu richten. Ich habe angegeben, dass ich das Product der Erhitzung des Dibenzylaminrhodanats »durch heisses Wasser von unverändertem Rhodanat befreit« habe. Daraus geht wohl deutlich

¹⁾ Gebhardt, diese Berichte 17, 2094 (1884); bezüglich der Angaben von Spica und Carrara vergl. die Nachschrift.

²⁾ Gazz. chim. 23, 37 (1893). In der Ueberschrift der Abhandlung ist der Verfasser G. Mazzaron genannt. Da ich einen Chemiker dieses Namens nicht kenne, so folge ich wie der Berichterstatter der Deutschen chemischen Gesellschaft (diese Berichte 26, Ref. 322) der Bezeichnung auf dem Umschlag des betreffenden Heftes der Gazz. chim.

³⁾ Transactions of the Chem. Soc. 1891, 551.

hervor, dass ich zwischen den beiden Isomeren zu unterscheiden gewusst habe; ebenso ist es selbstverständlich, dass ich mich von der gedachten »Befreiung« überzeugt habe und zwar durch die Eisenchlorid-Reaction. Mit anderen Worten: ich habe das Rohproduct so lange, zuerst mit heissem, dann mit kälterem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Röthung mit Eisenchlorid mehr gab. So hätte ich mich schon damals ausgedrückt, wenn ich geahnt hätte, dass die gewählte knappere Fassung irgend ein Missverständniss zulasse. Den zweiten Punkt anlangend, so hat Mazzara darin Recht, dass eine Schwefelbestimmung nicht genügt, um die Zusammensetzung eines schwefelhaltigen Körpers festzustellen; im vorliegenden Falle genügte sie aber, zusammen mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der fraglichen Substanz, um diese als Dibenzylthioharnstoff zu erkennen. Beide Einwände sind übrigens um so unverständlicher, als Mazzara bei Wiederholung meiner Versuche findet, dass der so erhaltene Dibenzylthioharnstoff mit dem von ihm auf einem anderen Wege erhaltenen vollkommen übereinstimmt.

Dass dieser andere Weg, bestehend in der Einwirkung von Thio-phosgen auf Dibenzylamin und Behandlung des so erhaltenen Körpers $\text{CSClN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ mit Ammoniak, geeigneter sei, zu einer reinen Substanz $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ zu führen, als der meinige, ist von vornherein wahrscheinlich. Ich habe auch ausdrücklich hervorgehoben, dass mein Product mit einer gelben Färbung behaftet (also nicht völlig rein) war. Bei einer späteren Darstellung, die ich ausführte, bevor mir Mazzara's Abhandlung zu Gesicht kam, habe ich den Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol weniger gefärbt, aber immer noch gelblich erhalten. Den Schmelzpunkt dieses Productes fand ich bei $139 - 140^\circ$ also etwas niedriger als früher angegeben (141°). Mazzara findet den Schmelzpunkt des auf beiden Wegen erhaltenen Körpers bei $134 - 135^\circ$. Welche Angabe die richtigere ist, mögen Andere entscheiden, ich halte an der meinigen fest und verweise auf die weiter unten folgenden Bemerkungen über Schmelzpunktsbestimmung.

Den Schmelzpunkt des Dibenzylaminrhodanats findet Mazzara bei $156 - 157^\circ$, während ich $164 - 165^\circ$ angegeben habe. Da ich den Körper anscheinend völlig rein ¹⁾ in grossen blendend-weissen Tafeln in Händen hatte, habe ich keinen Anlass, von meiner Angabe abzuweichen. Sehr merkwürdig ist, wie Mazzara zur Bestätigung seiner Angaben über den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Präparates die Arbeit von Paternò und Spicacitirt. Er vergisst ganz, dass die genannten Forscher die betreffen-

¹⁾ Das Dibenzylamin war von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Eine Probe wurde in das salzsaure Salz übergeführt. Dasselbe enthielt 15.13 pCt. Chlor; die Formel $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{HCl}$ erfordert 15.20 pCt.

den Eigenschaften ¹⁾ ihrem vermeintlichen Dibenzylthioharnstoff und nicht dem Dibenzylaminrhodanat zugeschrieben haben; eine bessere Bestätigung für den von mir nachgewiesenen Irrthum konnte Mazzara gar nicht beibringen.

Wie man sieht, reduciren sich Mazzara's thatsächliche Abweichungen von meiner Untersuchung auf Differenzen in den Schmelzpunkten, während er in allem Uebrigen meine Angaben bestätigt. Aber indem er nicht müde wird, diese Differenzen immer wieder zu betonen oder vielmehr seinen Befund als den einzig wahren hinzustellen, unterdrückt er thunlichst, dass im Wesentlichen Uebereinstimmung besteht, Paternò und Spica's Angaben also thatsächlich unrichtig sind.

Was nun die erwähnten Differenzen betrifft, so bin ich der Meinung, dass häufig erhebliche Abweichungen in Schmelzpunktsangaben verschiedener Autoren in der Art der Bestimmung begründet sind.

Wenn man bedenkt, dass wir es selten mit ganz reinen organischen Verbindungen zu thun haben und dass der Schmelzpunkt im Allgemeinen durch Verunreinigungen herabgedrückt wird, so werden alle Diejenigen den Schmelzpunkt zu niedrig finden, welche als solchen die ersten Anzeichen von Schmelzung betrachten oder das Loslösen der Probe von der Wandung des Schmelzröhrchens, wie es bei denjenigen Methoden geschieht, die auf der Verschiebung einer Quecksilber- oder sonstigen Drucksäule im Augenblick dieser Loslösung beruhen. Ich halte aus diesem Grunde diese Methoden für unzuverlässig. Erwägt man, dass die reineren Antheile einer nicht absolut reinen Substanz im Allgemeinen bei höherer Temperatur schmelzen werden, so scheint es correcter, den Punkt der eben eintretenden völligen oder doch nahezu völligen Schmelzung als den richtigen oder annähernd richtigen Schmelzpunkt anzusehen. Ich pflege, wenn die Schmelzung sich auf einen Theil der Schmelzprobe erstreckt hat, die Temperatur möglichst constant zu erhalten und zu beobachten, ob der noch nicht geschmolzene Rest ebenfalls noch bei derselben Temperatur schmilzt. Thut er es nicht oder beginnt gar bei geringem Sinken des Thermometers eine weitere Erstarrung resp. Krystallisation, so schliesse ich, dass der wahre Schmelzpunkt der Substanz noch nicht erreicht oder doch wenigstens nicht überschritten war. Meine Schmelzpunktangaben sind daher in der Regel etwas höher als die Anderer, aber sie haben sich meistens bewährt.

¹⁾ In einem Punkte, den ich schon in einer vorigen Mittheilung angedeutet habe, nämlich dem Verhalten gegen Aether, weichen übrigens Paternò und Spica's Angaben ab. Letztere finden die Substanz in Aether leicht löslich, Mazzara sehr wenig löslich, ich habe sie als nicht löslich bezeichnet.

Bezüglich der Arbeit von Mazzara habe ich nur noch einen, übrigens ganz nebensächlichen, Punkt zu berühren, in dem er meine Angaben bestreitet, nämlich die, dass beim Auflösen von Dibenzylamin in Rhodanwasserstoffsäure ölige Tröpfchen zurückblieben, die nach dem Erstarren sich durch ihren Schmelzpunkt (diesen hatte ich bei 142° gefunden) als Dibenzylthioharnstoff erwiesen. Zur Analyse war ihre Menge weitaus unzureichend. Bei einer neuen Darstellung mit anderem Dibenzylamin habe ich diese Erscheinung nicht wieder beobachtet, vielmehr ging Alles in Lösung. Ich muss deshalb dahin gestellt sein lassen, ob jene Substanz Dibenzylthioharnstoff gewesen sei und bin selbst geneigt, es zu bezweifeln, da sich der Thioharnstoff beim Kochen der wässrigen Lösung von Dibenzylaminrhodanat absolut nicht bildet. Jedenfalls hat aber Mazzara, der ebenfalls ein, jedoch bei 110° schmelzendes, Nebenproduct bei der Darstellung von Dibenzylaminrhodanat beobachtet hat, kein Recht, darauf hin meine Angabe ohne Weiteres zu bestreiten.

Ich gehe nun zu meinen Versuchen über das Verhalten von Rhodanaten secundärer Amine über, die ich bis jetzt auf Dimethylamin und Diäthylamin beschränkt habe. Mit Dibenzylaminrhodanat habe ich zunächst keine weiteren Versuche angestellt, da ich unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff daraus in Substanz gewonnen habe, behalte sie mir jedoch vor.

Die Methode war die oben beschriebene. Das Diäthylaminrhodanat musste ich in flüssiger Form anwenden, da ich es bis jetzt nicht krystallisirt bekommen habe ¹⁾. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Ange- wendete Substanz	Temp. des Erhitzens	Dauer	Ag aus Ag ₂ S	= Thio- harnstoff	AgCNS	= Rho- danat	in pCt.	Summe
1. Versuche mit Dimethylaminrhodanat.								
0.357	130 ^o	5 ³ / ₄ Std.	{ 0.1252	0.06028	—	—	16.89 } 80.38 }	97.27
0.296	130 ^o	8 »	{ 0.1027	0.04945	0.4580	0.2869	16.71 } 76.10 }	
0.273	150 ^o	5 ³ / ₄ »	{ 0.0818	0.03938	0.3624	0.2270	14.43 } 79.50 }	93.41
2. Versuche mit Diäthylaminrhodanat.								
0.313	130 ^o	5 ³ / ₄ Std.	{ 0.0186	0.01137	—	—	3.63 } 93.69 }	97.32
0.522 ²⁾	130 ^o	8 »	{ 0.0331	0.02023	0.3688	0.2933	3.88 }	
0.577 ³⁾	150 ^o	5 ³ / ₄ »	{ 0.0621	0.03795	—	—	6.58 ³⁾ }	—

¹⁾ Gegenwärtig (nach einigen Monaten) haben sich Krystalle in der Flüssigkeit gebildet.

²⁾ Die Bestimmung des unveränderten Rhodanats unterblieb hier als entbehrlich.

³⁾ Diese Bestimmung bedarf noch der Wiederholung. Vielleicht macht sich hier auch schon die Bildung von Sulfocarbonat geltend.

Aus diesen Resultaten geht hervor: 1) dass sich die Rhodanate der angewendeten secundären Amine in sehr viel geringerem Betrage umlagern als die der primären und wiederum das des Diäthylamins in weit geringerer Menge als das des Dimethylamins; 2) dass die Steigerung der Temperatur (wenigstens innerhalb der eingehaltenen Grenzen) und der Dauer des Erhitzens keinen merklichen Einfluss ausübt³⁾.

Nach diesem Befunde erschien es ziemlich aussichtslos, aus den erhitzten Producten die unsymmetrischen Thioharnstoffe in Substanz abzuscheiden, zumal in der Aethylreihe, wo die Menge des Thioharnstoffs nur 3—6 pCt. beträgt. Dennoch ist es mir für den Dimethylthioharnstoff gelungen und zwar unter Benutzung des Umstandes, dass diese Substanz luftbeständig, das Dimethylaminrhodanat dagegen höchst zerfliesslich ist. Zur Gewinnung des Dimethylthioharnstoffs erhitzte ich demgemäss Dimethylaminrhodanat einige Stunden auf 130—140°, löste die erkaltete und wieder erstarrte Masse in wenig Wasser, filtrirte und brachte die Lösung durch Eindampfen und Stehen im Exsiccator zur Krystallisation. Die Krystallmasse liess ich an feuchter Luft zerfliessen, wobei hübsche, glänzende, relativ grosse und zum Theil gut ausgebildete Kryställchen zurückblieben. Dieselben schmolzen bei ungefähr 155°, während Dimethylaminrhodanat bei 114° schmilzt; ihre wässrige Lösung gab mit ammoniakalischer Silberlösung sofort eine Ausscheidung von Schwefelsilber, beim Kochen mit alkalischer Bleilösung Abscheidung von Schwefelblei. Hiernach halte ich den Körper für den unsymmetrischen Dimethylthioharnstoff, kann aber zur Bestätigung dieser Ansicht noch keine Analyse anführen, da die Menge der Substanz dazu nicht ausreichte.

Nachschrift. Durch Anwendung etwas grösserer Mengen Dimethylaminrhodanat ist es mir in der Zwischenzeit gelungen, den unsymmetrischen Dimethylthioharnstoff in erheblicher Menge rein darzustellen. Es ist dabei nicht nöthig, das oben beschriebene Verfahren einzuhalten, vielmehr kürzer und zweckmässiger, das während 5 Stunden auf 130° erhitzte Rhodanat noch heiss (also flüssig) mit so viel Wasser zu mischen, dass es auch beim Erkalten flüssig bleibt. Der Thioharnstoff krystallisirt alsdann direct aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Er bildet schöne, prismatische, völlig luftbeständige Krystalle, die bei 159° schmelzen. Die Schwefelbestimmung mittels ammoniakalischer Silberlösung ergab 30.81 pCt., von einer anderen Darstellung 30.57 pCt., während die Formel $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 30.77 pCt. Schwefel erfordert.

³⁾ Diese Bestimmung bedarf noch der Wiederholung. Vielleicht macht sich hier auch schon die Bildung von Sulfocarbonat geltend.

Die Angabe von Spica und Carrara ¹⁾, dass der asymmetrische Dimethylthioharnstoff bei 81—82° schmelze und zerfliesslich sei, ist demnach falsch. Die Darstellung dieses und homologer Thioharnstoffe geschah nach der »Methode von Wöhler«, d. h. wohl ebenso, wie Paternò und Spica ihre vermeintlichen Thioharnstoffe dargestellt haben. Die oben genannten Autoren scheinen sich darum, ob ihre Producte Thioharnstoffe oder nicht vielmehr einfach Rhodanate der angewendeten secundären Amine waren, gar nicht gekümmert zu haben, was um so auffälliger ist, als sie durch Umsetzung derselben mit Bromacetophenon Rhodanacetophenon erhielten. Ich zweifle um so weniger daran, dass auch ihre Angaben über asymmetrischen Diäthyl- und Diisoamylthioharnstoff falsch sind, als die beschriebenen physikalischen Charaktere des letzteren thatsächlich die des Diisoamylaminrhodanats sind, und als sie ebenfalls die unrichtigen Angaben von Paternò und Spica über den unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff bestätigen. Leider haben sich alle diese Irrthümer bereits in den grösseren Hand- und Lehrbüchern (vergl. besonders Beilstein und V. Meyer und Jacobson) eingebürgert.

Es wird voraussichtlich kaum möglich sein, den wahren asymmetrischen Diäthylthioharnstoff und seine höheren Homologen durch Erhitzen der isomeren Rhodanate darzustellen, da sich nach vorläufigen Versuchen die Rhodanate des Diisobutylamins und Diisoamylamins noch schwerer umlagern als das des Diäthylamins; wohl aber wäre Mazzara in der Lage, diese Thioharnstoffe mit Hülfe seiner hübschen Methode zu erhalten und meine Behauptungen zu prüfen.

Münster i. W., im October 1893.

483. Joseph Klein: Ueber das Santonin.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unterwirft man das Santonin der Destillation, so erhält man ein honiggelbes dickflüssiges Destillat, aus dessen alkalilöslichem Theile durch Kohlensäure ein aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirendes Naphtol vom Schmp. 97—98° und der Zusammensetzung $(C_{12}H_{13}O)_2$ gefällt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}O)_2$.

Procente: C 83.23,

H 7.51.

Gef. » » 83.14, 83.04, 82.10, » 7.68, 7.76, 7.96.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 [1], 421 (1891); im Auszuge diese Berichte 24, Ref. 625