

**553. E. Fromm und R. Heyder: Die Einwirkung von
p-Toluol-sulfonsäurechlorid auf Thioharnstoffe.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.,
Abteilung der philosophischen Fakultät.]

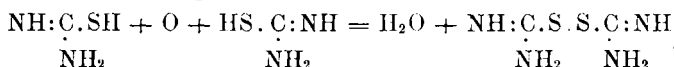
(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf Thioharnstoff haben vor einiger Zeit Ira Remsen und Turner¹⁾ einen Stoff erhalten, der nach denselben Autoren mit dem sogenannten Dischwefelharnstoffdichlorid identisch ist, welches Claus²⁾ aus Sulfoharnstoff und Chlor erhalten hat. Dieselbe Verbindung hat Mc Gowan³⁾ durch Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf Sulfoharnstoff erhalten.

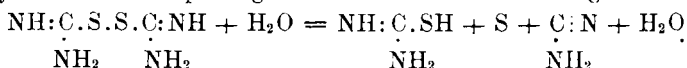
In Übereinstimmung mit Claus formulieren Remsen und Turner das Dischwefelharnstoff-dichlorid folgendermaßen:



Remsen und Turner haben dabei augenscheinlich eine Mitteilung von Storch⁴⁾ übersehen. Storch hat verschiedene Oxydationsmittel (H_2O_2 , KMnO_4) in saurer Lösung auf Thioharnstoff einwirken lassen und gefunden, daß hierbei eine Base entsteht, die er Carboamido-imido-disulfid nennt, und deren salzsaures Salz mit dem Dischwefelharnstoffdichlorid von Claus identisch ist. So kommt Storch zu einer neuen Formulierung des Dichlorids; die Reaktion verläuft nach ihm folgendermaßen:



Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln von Claus und Storch kann nicht schwer fallen, wenn man berücksichtigt, daß alle Autoren, welche sich bis jetzt mit diesem Stoff beschäftigt haben, übereinstimmend angeben, daß er durch Wasser oder Alkalien leicht in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid zerfalle. Ein solcher Zerfall ist aber ohne weiteres erklärlich, wenn man die Formel von Storch annimmt; denn in diesem Falle stellt das Carboamidoimido-disulfid ein Disulfid mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen dar und solche werden, wie mehrfach gezeigt worden ist⁵⁾, leicht hydrolytisch unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt:

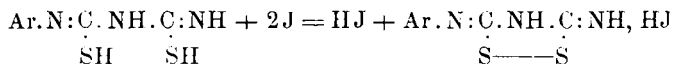


¹⁾ Amer. Chem. Journ. **25**, 190. ²⁾ Ann. d. Chem. **179**, 135.

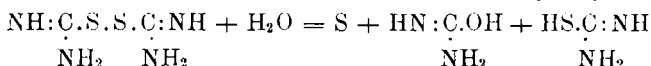
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 188.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **11**, 452. ⁵⁾ Ann. d. Chem. **348**, 144.

Der Thioharnstoff hat in seiner tautomeren Form eine Sulfhydrylgruppe und infolgedessen schwach saure Eigenschaften; sein Oxydationsprodukt, das Carboamidoimidodisulfid dagegen ist nach Storch eine zweisäurige Base. Auch dieser Umstand spricht zugunsten der Formel von Storch mit den beiden Doppelbindungen; analog sind die Aryldithiobiurete, wie früher gezeigt worden ist¹⁾, ziemlich stark saure Stoffe, da sie sich in verdünnten Alkalien zu ihren Natriumverbindungen auflösen; sie werden aber durch oxydierende Agenzien in Thiurete übergeführt, welche ihrerseits wieder basischer Natur sind und mit Säuren Salze bilden.



Ebenso wie die Salze der Thiurete sind auch die Salze des Carboamidoimidodisulfids relativ beständig, die freien Basen dagegen nicht. In beiden Fällen werden die Basen, wenn man sie mit Alkalien in Freiheit setzt, von den Alkalien selbst sofort weiter angegriffen und unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt. Mit dieser Auffassung läßt sich nun auch die Beobachtung von Maly erklären, welcher gezeigt hat²⁾, daß Thioharnstoff durch Kaliumpermanganat in Abwesenheit von Säuren quantitativ in Harnstoff und Schwefelsäureanhydrid übergeführt wird. Auch in diesem Falle dürfte der Thioharnstoff zuerst in Carboamidoimidodisulfid übergeführt werden. In diesem Falle findet aber die Base keine Säure, um sich mit ihr zu einem beständigen Salze zu verbinden, und zerfällt daher sofort hydrolytisch:



Der nach dieser Gleichung zurückgebildete Thioharnstoff wird natürlich sofort wieder vom Kaliumpermanganat oxydiert und das Oxydationsprodukt abermals gespalten. Ebenso wird der allmählich abgespaltene Schwefel vom Alkali aufgenommen und in dieser Lösung vom Kaliumpermanganat zu Sulfat oxydiert.

In saurer Lösung geht, wie eben gezeigt worden ist, der Thioharnstoff durch Oxydationsmittel in sein Disulfid über. Dasselbe gilt augenscheinlich von aliphatisch substituierten Thioharnstoffen, wenigstens ist es Hector³⁾ gelungen, den Allylthioharnstoff zu dem entsprechenden Disulfid zu oxydieren. Dagegen sind alle Versuche, Arylthioharnstoffe zu ihren Disulfiden zu oxydieren, bisher ohne Erfolg geblieben. Die Arylthioharnstoffe lassen sich allerdings durch die

¹⁾ Ann. d. Chem. **275**, 20.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **11**, 278.

³⁾ Diese Berichte **22**, 1176 [1889]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **44**, 492.

verschiedensten Oxydationsmittel ohne Schwierigkeiten oxydieren, in dessen wird bei allen diesen Oxydationen Schwefel abgespalten, und man erhält nicht die erwarteten Disulfide, sondern Stoffe, welche höchstwahrscheinlich durch die Zersetzung dieser Disulfide entstehen¹⁾. Da nun *p*-Toluolsulfochlorid den Thioharnstoff so leicht in sein Disulfid verwandelt, lohnte es der Mühe, zu untersuchen, ob man in diesem Stoff nicht auch ein Mittel in Händen hätte, nun auch Arylthioharnstoffe zu den entsprechenden Disulfiden zu oxydieren.

Dies ist nun leider nicht der Fall. *p*-Toluolsulfochlorid wirkt allerdings oxydierend, aber ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd nach den Angaben von Hector und wie Brom nach den Untersuchungen von Hegershoff und liefert komplizierte Umwandlungsprodukte des Arylthioharnstoffs neben elementarem Schwefel.

Man vereinigt gleiche Moleküle Phenyl-thioharnstoff und *p*-Toluolsulfochlorid in wenig Alkohol in der Kälte und setzt, ehe eine Ausscheidung von Krystallen erfolgt, Äther bis zur eben verschwindenden Trübung hinzu. Über Nacht scheiden sich harte Krystalle ab, welche man abfiltriert, erst mit Äther und dann zur Entfernung elementaren Schwefels mit Schwefelkohlenstoff wäscht und dann trocknet. Der neue Stoff ist das bisher unbekannte salzsaure Salz des Diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiols, $C_{14}H_{12}N_4S$, HCl.

0.1134 g Sbst.: 0.2277 g CO_2 , 0.0505 g H_2O . — 0.1169 g Sbst.: 18.7 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1735 g Sbst.: 0.0795 g AgCl, 0.1352 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S \cdot HCl$. Ber. C 55.17, H 4.27, N 18.39, S 10.51, Cl 11.66.
Gef. » 54.76, » 4.98, » 17.92, » 10.70, » 11.33.

Aus einer kalten, alkoholischen Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniak die freie Base $C_{14}H_{12}N_4S$ abgeschieden. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 198°.

0.0930 g Sbst.: 16.6 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1224 g Sbst.: 0.1062 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S$. Ber. N 20.90, S 11.93.
Gef. » 20.39, » 11.91.

Diese Base ist identisch mit dem Diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiol, welches Hector durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylthioharnstoff erhalten hat²⁾. Hector gibt zwar für diese Base den Schmp. 181° an, diese Angabe beruht aber auf einem Irrtume, da eine genau nach den Angaben Hectors dar-

¹⁾ Vergl. A. W. Hofmann, diese Berichte **2**, 455 [1869]; Hector, diese Berichte **22**, 1176 [1889]; **23**, 375 [1890] und **25**, Ref. 799 [1892]; Hegershoff, diese Berichte **36**, 3121 [1903].

²⁾ Diese Berichte **22**, 1176 [1889] u. **25**, Ref. 799 [1892]; Oefversigt af Kongl. Vetensk. Akad. förhandlingar **1892**, 79.

gestellte Base gleichfalls den Schmp. 198° zeigte und ein Mischschmelzpunkt der auf beide Arten gewonnenen Stoffe keine Depression zeigte. Überdies liefert das mit Toluolsulfochlorid dargestellte Produkt dieselben Derivate wie der von Hector beschriebene Stoff. Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung $C_{16}H_{14}ON_4S$, weiße Nadelchen aus Alkohol, welche nach der Angabe von Hector bei 233°, nach unseren Beobachtungen bei 240° schmelzen.

0.0794 g Sbst.: 0.1790 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1011 g Sbst.: 0.0780 g $BaSO_4$

$C_{16}H_{14}ON_4S$. Ber. C 61.94, H 4.52, N 18.07, S 10.32.

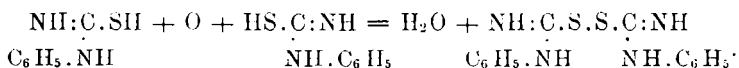
Gef. » 61.48, » 5.27, » 18.06, » 10.59.

Mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff verbindet sich das Miazthiol nach Hector in alkoholischer Lösung zu einem Schwefelkohlenstoff-Additionsproduct, $C_{15}H_{12}N_4S_3$, gelbe Nadeln aus Alkohol, für welche Hector keinen Schmelzpunkt angegeben hat, welche aber nach unseren Beobachtungen bei 162° schmelzen.

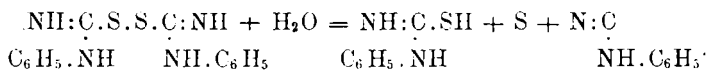
0.1044 g Sbst.: 0.2078 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{12}N_4S_3$. Ber. S 27.90. Gef. S 27.33.

Toluolsulfochlorid wirkt also auf Arylthioharnstoffe oxydierend und zwar in derselben Weise wie Wasserstoffsperoxyd und ähnlich wie Brom in alkoholischer Lösung. Es darf dabei wohl angenommen werden, daß die erste Phase der Oxydation die gleiche ist wie bei der Oxydation des Thioharnstoffs selbst und bei der Oxydation des Allylthioharnstoffs, also diese:



In diesem Falle ist indessen das erste Oxydationsproduct weit unbeständiger als die Oxydationsprodukte des Thioharnstoffs und des Allylthioharnstoffs; daher zerfallen diese Oxydationsprodukte der Arylthioharnstoffe noch während der Oxydationen selbst, wahrscheinlich hydrolytisch:



Diese Spaltungsprodukte, Phenylthioharnstoff und Phenylcyanamid dürften die Bausteine sein, aus denen die Miazthiole aufgebaut werden; vielleicht gehen diese Reaktionen im Sinne derjenigen Umsetzungen vor sich, welche Weith¹⁾ zwischen Carbodiphenylimid und Thiocarbanilid beobachtet hat.

¹⁾ Diese Berichte 9, 810 [1876].