

kann es auch als Reagens in Betracht kommen, das geschwefelten Ketonen und ähnlichen Thiocarbonyl-Verbindungen den Schwefel entzieht.

R. Maly¹⁾ hat, um aus dem Thioharnstoff den Schwefel zu entfernen, Kaliumpermanganat vorgeschlagen, das unter Bildung von Schwefelsäure entschwefelnd wirkt. Reynold²⁾ bzw. A. W. Hofmann³⁾ benutzten für den gleichen Zweck Silber-, Blei- oder Quecksilberoxyd. Im Folgenden seien unsere Versuche mit Benzoperoxyd über den gleichen Gegenstand geschildert.

Experimenteller Teil.

Versuch I. In eine alkoholische Lösung von 2.5004 g Thioharnstoff brachten wir bei einer Temperatur von ungefähr 0° 7.9610 g alkoholische Benzoperoxyd-Lösung. Die Schwefelausscheidung betrug nach zwölfstündigem Stehen 0.7642 g Schwefel statt 1.0532 g.

Versuch II. Bei diesem Versuche arbeiteten wir bei einer Temperatur von 35—40° und gaben in eine Lösung von 2.5004 g Thioharnstoff in etwa 250 g absoluten Alkohol unter Verrühren 7.961 g Benzoperoxyd, welches wir ebenfalls in Alkohol lösten. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels betrug 0.5328 g statt 1.0532 g.

Versuch III. Wir experimentierten nun bei 65° unter Anwendung von 1.52 g Thioharnstoff und 4.84 g Benzoperoxyd und erhitzen die Lösung etwa 3 Stunden.

Der Versuch lieferte statt 0.6403 g 0.119 g Schwefel.

Die Versuche zeigen, daß die Schwefelabscheidung bei höherer Temperatur eine geringere ist als bei gewöhnlicher. Es lag daher der Gedanke nahe, daß in ersterem Falle wie bei dem Malyschen Versuche ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die diesbezüglichen experimentellen Ergebnisse bestätigten jedoch die Annahme nicht. Es bestand selbstverständlich auch die Möglichkeit, daß der entstehende Schwefel von erwärmtem Alkohol in reichlicherer Menge aufgenommen wird⁴⁾, und in der Tat konnte diese Vermutung als Ursache der geringeren Schwefelabscheidung festgestellt werden, wie folgende Versuche beweisen:

Versuch I. Es wurden 5.0008 g Thioharnstoff und 16 g Benzoperoxyd in Alkohol gelöst und bei 35° gemischt. Die Lösung wurde nach

¹⁾ M. 11, 277 [1890]. ²⁾ A. 150, 236 [1869]. ³⁾ B. 2, 600 [1869].

⁴⁾ Nach Schierholz (Pharm. Post 1892, 573 und P. C. H. 33, 454 [1892]) ist die Löslichkeit des Schwefels in Alkohol mit steigender Temperatur ziemlich bedeutend; 100 Tle. Alkohol lösen bei Siedetemperatur 0.38 Tle. Schwefel, bei gewöhnlicher Temperatur (17.5°) 0.033 Tle. Heiß gesättigte Lösungen, die das 11—12-fache der in der Kälte in Lösung gehenden Schwefelmenge enthalten, scheiden den Schwefel erst nach vielen Stunden krystallinisch aus.

kurzem Stehen mit viel Wasser versetzt und warm filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, um die ausgeschiedene Benzoesäure in Lösung zu halten. Der getrocknete Schwefel wog 1.5964 g statt 2.0164 g, d. h. 75.79 % Thioharnstoff wurden entschwefelt. Das nach dem Abfiltrieren des Schwefels erhaltene Filtrat enthielt noch etwas Thioharnstoff.

Versuch II. Die alkoholischen Lösungen von 3.04 g Thioharnstoff und 9.68 g Benzoperoxyd wurden bei etwa 70° zusammengebracht, die Flüssigkeit samt ausgeschiedenem Schwefel 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, eingeeigt und zur Abscheidung des Schwefels mit viel Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Schwefel betrug 1.2290 g statt 1.2806 g, d. h. 95.97 % des verwendeten Thioharnstoffes wurden entschwefelt. Im Filtrat waren mit Quecksilberoxyd nur noch Spuren von Thioharnstoff nachzuweisen.

Versuch III. Der letzte Versuch wurde mit einem Überschuß von Benzoperoxyd ausgeführt, von der Annahme ausgehend, daß die Entschwefelung hierdurch erleichtert würde. Zur Ausführung dieser Reaktion wurden 2 g Thioharnstoff und 19 g Benzoperoxyd (also die dreifache Menge) in alkoholischer Lösung drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der anfangs ausgeschiedene Schwefel ging hierbei vollkommen wieder in Lösung. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde mit viel Wasser versetzt, und der in braunen Tropfen sich abscheidende Schwefel nach dem Waschen mit heißem Wasser getrocknet zur Wägung gebracht. Derselbe wog 0.8248 g statt 0.8425 g, d. h. 97.90 % Thioharnstoff wurden entschwefelt. Im Filtrat konnte mit Quecksilberoxyd kein Thioharnstoff mehr nachgewiesen werden.

Diese Versuche zeigen also, daß bei Anwendung höherer Temperatur die Entschwefelung des Thioharnstoffes durch Benzoperoxyd eine nahezu vollständige ist.

Es handelt sich nun um die Frage, welche weiteren Produkte aus dem Thioharnstoff entstehen.

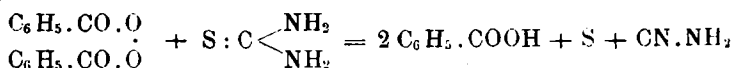
Reynold¹⁾; der Entdecker des Thioharnstoffes, glaubte seinerzeit, durch Entschwefelung mittels Silberoxyds direkt Harnstoff erhalten zu haben. Indessen bekam Hofmann auf diese Weise nicht Harnstoff, sondern Dicyandiamid, ein Polymeres des gewöhnlichen Cyanamids. Daß aber das Dicyandiamid nicht das erste direkte Entschwefelungsprodukt des Thioharnstoffes ist, bewiesen später Baumann²⁾ und v. Volhard³⁾. Beide Forscher zeigten nämlich, daß bei Ausschaltung höherer Temperatur, bei Vermeidung von Alkali und Verhinderung längerer Berührung mit Wasser Cyanamid entsteht, und daß die Bildung von Dicyandiamid als eine sekundäre Reaktion aufgefaßt werden muß. Da bei unseren, bei niedriger Temperatur ausgeführten Versuchen auch die Bedingungen, unter welchen

¹⁾ A. 150, 224 [1869].

²⁾ B. 6, 1376 [1873].

³⁾ B. 7, 100 [1874].

die Bildung von Cyanamid vor sich gehen kann, gegeben waren, so ließ sich dessen Entstehung nach der Gleichung:



wohl erwarten, und in der Tat konnten wir die gesuchten Reaktionsprodukte auch isolieren. Zu diesem Zwecke wurden die alkoholischen Filtrate der beiden ersteren, bei niedrigerer Temperatur ausgeführten Versuche, nach Abscheidung des Schwefels möglichst rasch auf dem Wasserbade verdunsten gelassen. In dem weißgelblichen Rückstande wurde mit Eisenchlorid die Benzoesäure nachgewiesen, das Cyanamid als Chlorhydrat dagegen folgendermaßen:

Der nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltene Rückstand wurde mit reinem Äther versetzt und in die klare Lösung, welche Benzoesäure und Cyanamid enthält, vollkommen trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Da einerseits das Cyanamid selbst, wie auch das salzsaure Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, andererseits bei der oben angegebenen Menge die Ausbeute an salzsaurem Salz sehr gering ist, so mußte selbstverständlich jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden. Beim Einleiten des trockenen Gases, welches vollkommen absorbiert wurde, fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, nämlich das bereits von Drechsel¹⁾ seinerzeit beschriebene salzsaure Cyanamid. Nach vollständiger Absorption des Chlorwasserstoffes wurde abfiltriert, einige Male mit Äther nachgewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 0.6 g.

0.1346 g Sbst.: 0.0524 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.0751 g Sbst.: 17.3 ccm N (22°, 706 mm)

CN.NH₂, 2HCl. Ber. C 10.44, H 3.50, N 24.38.

Gef. » 10.62, » 3.63, » 24.76.

Das Salz enthält zwei Moleküle Chlorwasserstoff gebunden und gibt in wäßriger Lösung mit Silbernitrat zuerst einen Niederschlag von Silberchlorid, dann auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung von gelbem Silbercyanamid, mit Kupfersalz und Ammoniak erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Kupfercyanamid.

Das Dicyandiamid, dessen Entstehungsbedingungen oben schon angegeben wurden, ließ sich auch in den eingedampften Filtraten der von uns in der Wärme ausgeführten Versuche nachweisen, und zwar einerseits durch die Bildung des Platinsalzes, andererseits durch die Methode von Bamberger und Seeberger²⁾, welche darin besteht, daß man die zu untersuchende Substanz mit verdünnter Essigsäure kocht und dann die Lösung mit Natronlauge und wenig Kupfervitriol versetzt. Eine Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Dicyandiamid an. Beim Verdunsten der roten Lösung konnten wir einige kleine, rosenrote Krystallnadeln von Kupfer-guanylharnstoff erkennen.

¹⁾ J. pr. [2] 11, 315 [1875]. ²⁾ B. 26, 1583 [1893].

In ähnlicher Weise wie Thioharnstoff läßt sich, wie wir konstatieren konnten, auch Diphenyl-thioharnstoff entschwefeln. Da der Schwefel beim Zusammenbringen der Benzollösungen von Diphenyl-thioharnstoff und Benzoperoxyd sowohl in der Kälte wie in der Wärme in kolloidem Zustande sich bildet, so leitet man zu seiner Abscheidung trockene Chlorwasserstoffsäure in die Benzollösung ein, wodurch der Schwefel sich in wenigen Augenblicken in dichten Wolken ausscheidet.

Versuche, das Senföl mit Benzoperoxyd zu entschwefeln, verliefen ergebnislos. Wir glauben aber, noch später über günstige Versuche mit andren Derivaten des Thioharnstoffes berichten zu können.

Anhang: Über eine neue Verbindung von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd.

Es lag bei dem Entschwefelungsversuch des Thioharnstoffes mittels Benzoperoxyds sehr nahe, an Stelle des letzteren direkt Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ auf Thioharnstoff einwirken zu lassen. Dabei zeigte sich aber, daß bei niederer Temperatur keine Entschwefelung eintritt, sondern sich die Bildung eines Additionsproduktes vollzieht. Die Isolierung dieses Additionsproduktes gelingt leicht, wenn man folgende Arbeitsweise einhält:

In 35 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) werden im Verlaufe von etwa 2 Stunden 12.4 g Thioharnstoff eingetragen, wobei die Temperatur der Flüssigkeit im Becherglase auf etwa 5° gehalten wird, da bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt. Es bildet sich unter stürmischer Reaktion ein weißer Niederschlag, der sich schließlich zu einem Brei verdickt. Nachdem etwa ¼ Stunde auf 0° gekühlt ist, wird der Niederschlag auf der Nutsche abgesaugt und die Substanz bei 25–30° getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 14 g.

Diese Verbindung des Thioharnstoffes mit Wasserstoffsuperoxyd gleicht in ihrer Zusammensetzung der Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd mit Harnstoff, welche vor kurzem in einer Patentschrift beschrieben wurde. Sie bildet ziemlich lange, durchsichtige Prismen, die bei 128–130° unter Gelbfärbung schmelzen und sich sehr leicht in Wasser lösen, dagegen in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

0.2433 g Sbst.: 0.1020 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 34.6 ccm N (19°, 713.5 mm).

CS(NH₂)₂, H₂O₂. Ber. C 10.90, H 5.49, N 25.40.
Gef. » 11.43, » 4.92, » 25.22.

¹⁾ B. 23, 357 [1890].