

Mitteilungen.

220. Fr. Fichter und Fritz Braun: Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen. III.

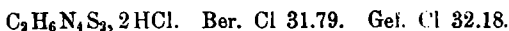
(Eingegangen am 22. April 1914.)

In Fortsetzung, Ergänzung und teilweise in Berichtigung unserer bisherigen Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen¹⁾ haben wir zunächst die Bildung von Formamidindisulfid-Salzen aus Thioharnstoff und substituierten Thioharnstoffen eingehender studiert.

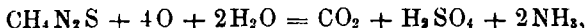
1. Formamidindisulfid-hydrochlorid.

Bei genügender Konzentration und genügender Abkühlung der Lösung gelingt es leicht, aus Thioharnstoff durch elektrolytische Oxydation an einer Platinanode das kristallisierte Formamidindisulfid-hydrochlorid von A. Claus²⁾ zu erhalten.

3.04 g Thioharnstoff in 35 ccm konzentrierter Salzsäure werden bei nahezu 0° mit der berechneten Strommenge 64.4 Amp.-Min. an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.03 Amp./qcm Stromdichte oxydiert; die Kathode ist durch eine Tonzelle abgetrennt. Es bilden sich feine weiße Nadeln des Dihydrochlorids, die sich namentlich an der Anode ansetzen, und von denen 3 g oder 67.3 % der nach der Gleichung $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + 2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2 + 2\text{HCl}$ berechneten theoretischen Ausbeute erhalten werden.



Neben der normalen Reaktion verläuft aber stets eine weitgehende Oxydation des Thioharnstoffs nach der Bruttogleichung:



die selbst bei Anwendung von nur der berechneten Strommenge unter den oben angegebenen Verhältnissen 2.75 % des Thioharnstoffs zerstört.

Die von R. Maly³⁾ mit Permanganat in neutraler Lösung erzielte Bildung von Harnstoff neben Schwefelsäure verläuft vermutlich unter intermediärer Bildung von Cyanamid; sie ließ sich bisher elektrochemisch ebensowenig nachahmen, wie die von E. de Barry Barnett⁴⁾ beobachtete Bildung von Formamidin-sulfinsäure (Amino-imino-methansulfinsäure) aus Thioharnstoff durch Einwirkung von Hydroperoxyd ohne Elektrolytzusatz.

Aus dem Formamidindisulfid-hydrochlorid wird bei elektrolytischer Reduktion an einer Bleikathode Thioharnstoff mit dem Doppelten der

¹⁾ Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt, B. 43, 3422 [1910]; Fr. Fichter und Walter Wenk, B. 45, 1373 [1912].

²⁾ A. 179, 139 [1875]. ³⁾ M. 11, 277 [1890]. ⁴⁾ Soc. 97, 63 [1900].

berechneten Strommenge zu 89 % regeneriert¹⁾; ein kleiner Teil des Salzes geht durch Zersetzung unter Schwefelabscheidung verloren. Der Versuch beweist, wie notwendig es ist, bei derartigen elektrolytischen Oxydationen stets mit Diaphragma zu arbeiten.

2. Formamidindisulfid-dithionat und Formamidindisulfid-trichloracetat.

Die fast quantitativ verlaufende elektrolytische Oxydation des Thioharnstoffs zu Formamidindisulfid-Salzen muß grundsätzlich in jeder genügend starken Säure gelingen, vorausgesetzt, daß die Säure selbst nicht leichter oxydiert wird, als der Thioharnstoff. Von den in dieser Richtung geprüften Säuren erwiesen sich Phosphorsäure, Perchlorsäure, Benzolsulfosäure, *m*-Nitro-benzolsulfosäure, *m*-Benzoldisulfosäure und Methylendisulfosäure als ungeeignet. Zwar tritt die Oxydation regelmäßig ein und gibt sich in der Lösung durch die prompte Abscheidung von Schwefel beim Alkalisieren zu erkennen; aber die vorhandenen Formamidindisulfid-Salze sind zu leicht löslich und fallen nicht aus.

Bei Verwendung von Dithionsäure und von Trichlor-essigsäure wurden dagegen gut kristallisierte, schwer lösliche Ausscheidungen erhalten.

Formamidindisulfid-dithionat, $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C.S.S.C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

3 g Thioharnstoff, gelöst in 40 ccm 2-n. Dithionsäure, werden an einer Platindrahtnetz-Anode mit 105 statt der berechneten 64 Amp.-Min. oxydiert; nach kurzer Zeit scheiden sich an der Anode hübsche, nadelförmige Krystalle ab, die schließlich das Drahtnetz dick überziehen. Das mit Alkohol und Äther gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz ist in trockenem Zustand recht beständig und erweist sich als frei von Sulfat. Es zersetzt sich in Lösung beim Erwärmen oder beim Zusatz von Natriumacetat oder von Alkali. Die Ausbeute an festem Salz beträgt 2.1 g = 33.6% der Theorie.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. N 17.94, S 41.06.

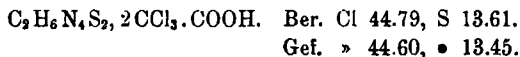
Gef. = 18.14, > 40.94.

Formamidindisulfid-trichloracetat.

Die Darstellung gelingt aus einer Lösung von 3 g Thioharnstoff und 6.5 g Trichlor-essigsäure in 35 ccm Wasser genau in der vorigen Versuchsanordnung mit 61.7 statt der berechneten 64 Amp.-Min.; der reichliche, sich an der Anode und an den rauhen Flächen der Tonzelle ansetzende, kristallinische Niederschlag ist in trockenem Zustand recht beständig, in kaltem

¹⁾ Die gleiche Regeneration hat A. Claus am »Bromsulfoharnstoff« = Formamidindisulfid-bromid mit Natriumamalgame durchgeföhrt, A. 179, 185 [1875].

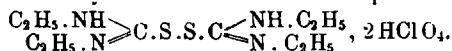
Wasser leicht löslich, und wird in einer Ausbeute von 5.23 g oder 55 % der Theorie erhalten.



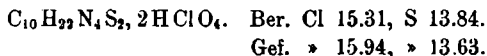
3. Elektrolytische Oxydation alkylierter Thioharnstoffe.

Der Monoäthyl-thioharnstoff, der *symm.* Diäthylthioharnstoff, der *asymm.* Diäthyl-thioharnstoff, der Phenylthioharnstoff und der Allyl-thioharnstoff werden alle in saurer Lösung zu den entsprechenden Formamidindisulfid-Salzen oxydiert; aber es war nicht in allen Fällen möglich, krystallisierte reine Verbindungen zu isolieren¹⁾, teils weil die Salze (beim Monoäthyl- und beim *asymm.* Diäthyl-formamidindisulfid) zu leicht löslich sind, teils weil sie nicht ohne Zersetzung ausgewaschen und getrocknet werden können (beim Phenyl-formamidindisulfid). Jedermal aber läßt sich die Gegenwart der Formamidindisulfid-Salze durch die Abscheidung von Schwefel beim Erwärmen oder Alkalisieren der Lösung feststellen, und im Falle des *symm.* Diäthyl-formamidindisulfids gelang die Darstellung eines wohlkrystallisierten Perchlorats.

symm. Diäthyl-formamidindisulfid-perchlorat,



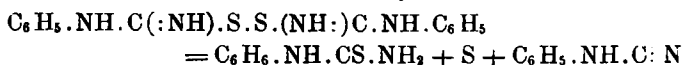
2.65 g *symm.* Diäthyl-thioharnstoff, gelöst in 40 ccm 1.5-n. Perchlorsäure, wird mit 52 statt 32 Amp.-Min. an einer Platindrahtnetz-Anode unter guter Kühlung oxydiert. Nach etwa 10 Minuten beginnt das Perchlorat sich auszuschleiden; gegen Ende tritt eine immer lebhaftere Gasentwicklung an der Anode auf. Das Perchlorat wird mit verdünnter Perchlorsäure gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 2.08 g = 45 % der Theorie.



Das Phenyl-formamidindisulfid-hydrochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{HCl}$, scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von Phenyl-thioharnstoff in konzentrierter Salzsäure beim Durchleiten der berechneten Strommenge unter guter Kühlung in Form eines voluminösen watte-ähnlichen Netzwerks ganz feiner Kryställchen reichlich aus. Das Salz ist aber — wohl infolge des Einflusses der Phenylgruppe — so leicht hydrolysierbar, daß es schon

¹⁾ Einzelheiten über alle diese Versuche werden in der Dissertation des Hrn. Fr. Braun veröffentlicht.

durch Berührung mit Wasser unter Abscheidung von Schwefel und unter Rückbildung der Hälfte des Phenyl-thioharnstoffs nach:



gespalten wird; der regenerierte Phenyl-thioharnstoff scheidet sich bei Anwendung von wenig Wasser reichlich aus.

Gut stimmende Analysen wurden mit dem Phenyl-formamidindisulfidhydrochlorid nicht erzielt, da es nicht ohne Gefahr der Zersetzung völlig von freier Salzsäure befreit werden konnte.

D. S. Hector¹⁾ hat Phenyl-thioharnstoff auf dem Wasserbad in schwach saurer Lösung mit Hydroperoxyd oxydiert und dabei die Abscheidung von Schwefel beobachtet. Zweifellos entstand hierbei intermediär ein Phenyl-formamidindisulfid-Salz; das Endprodukt der Oxydation war aber eine Base von ringförmiger Konstitution²⁾.

Die vermeintliche Isolierung der freien Phenyl-formamidindisulfid-Base³⁾ hat A. Hegershoff später⁴⁾ als Irrtum erkannt, und durch eine richtigere Formulierung der betreffenden Reaktion ersetzt.

Bei der Oxydation des Allyl-thioharnstoffs stehen unsere Beobachtungen nicht völlig im Einklang mit den Angaben der bisherigen Bearbeiter.

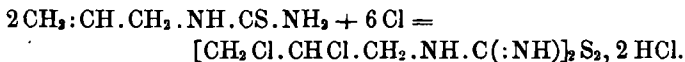
D. S. Hector⁵⁾ erhielt aus Allyl-thioharnstoff mit Hydroperoxyd in neutraler Lösung unter völligem Zerfall der Molekel Schwefelsäure, Ameisensäure, Allylamin und Ammoniak, in saurer Lösung aber Allyl-formamidindisulfid-Salze (er wandte als erster den bequemen Namen »Formamidindisulfid« an). Aber er führte die Oxydation mit Hydroperoxyd in der Wärme aus und erhielt doch nur unbedeutende Schwefelabscheidung; noch auffallender ist seine Angabe, daß man aus der Lösung mit Hilfe von Bariumhydroxyd die freie Base Allyl-formamidindisulfid als dickflüssige, stark basische Masse isolieren könne.

Wir haben Allyl-thioharnstoff in salzsaurer und in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch oxydiert. Im ersten Falle (3.48 g Allyl-thioharnstoff in 35 ccm konzentrierter Salzsäure) muß man mindestens dreimal so viel Strom zuführen als die Bildung eines einfachen Allyl-formamidindisulfid-Salzes erfordert; das Produkt, ein weißer kristallinischer, hauptsächlich an der Drahtnetz-Anode sich abscheidender Niederschlag, ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich, wird in der Wärme in Lösung unter Schwefelabscheidung zersetzt, und zwar um so rascher, je weniger freie Salzsäure vorhanden ist, und verhält sich überhaupt wie ein echtes Formamidindisulfid-Salz. Die

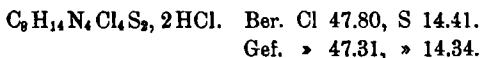
¹⁾ B. **22**, 1177 [1889]. ²⁾ B. **25** Ref., 799 [1892]. ³⁾ B. **34**, 3130 [1901].

⁴⁾ B. **36**, 3121 [1903]. ⁵⁾ J. pr. [2] **44**, 492 [1891].

Allyl-formamidindisulfid-Salze sind also genau so zersetzlich wie die nicht substituierten Formamidindisulfid-Salze, und die Möglichkeit der Darstellung der freien Allyl-formamidindisulfid-Base erscheint darum sehr gering. Wohl aber kann die Doppelbindung im Allylrest verwickelte Reaktionen herbeiführen; sie ist vielleicht auch bei der Bildung der von Hector untersuchten Base beteiligt. In unserem Falle spielt sie ebenfalls eine große Rolle, denn das weiße, kristallinische Salz enthält auf 1 Atom Schwefel 3 Atome Chlor und ist dadurch entstanden, daß an die Doppelbindung des Allylrestes noch Chlor addiert wurde:



Darum ist der große Stromüberschuß notwendig.



Das Salz, von dem 3.36 g oder 50.3% der theoretischen Ausbeute erhalten wurden, ist als 2,3-Dichlorpropyl-formamidindisulfid-hydrochlorid zu bezeichnen. Neben seiner Bildung verläuft eine weitgehende Oxydation des Allyl-thioharnstoffs, die zur Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure führt. Aus der Bestimmung der letzteren ergibt sich, daß 12.5% Allyl-thioharnstoff in salzsaurer Lösung auf diesem Wege zerstört wurden.

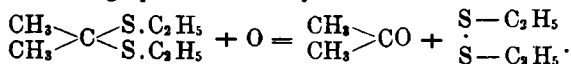
Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsauer Lösung wird die zerstörende Oxydation unter Spaltung der Molekel zur Hauptreaktion, was die sofort an der Anode einsetzende Entwicklung von Kohlendioxyd zeigt.

4. Oxydationsprodukte aus Aceton-äthylmercaptol.

Fr. Fichter und Walter Wenk¹⁾ haben durch elektrolytische Oxydation von Aceton-äthylmercaptol an Graphit-Anoden in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig ein öliges Produkt erhalten, dessen Siedepunkt bei 134—135° unter 14 mm gefunden wurde und das auf Grund von Schwefelbestimmungen und auf Grund seines Verhaltens bei Oxydation und Reduktion als Diäthylthionyl-2,2-propan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aufgefaßt wurde. Bei einer Wiederholung dieser Versuche zeigte es sich aber, daß — offenbar infolge ungenügender Reinheit des Oxydationsproduktes — jene ersten Beobachtungen und Analysen unrichtig sind. Das ölige Oxydationsprodukt aus Aceton-äthylmercaptol ist nicht das dem Sulfonal entsprechende Sulfoxyd, sondern es entsteht unter Spaltung der

¹⁾ B. 45, 1379 [1912].

Molekel. Aceton-äthylmercaptol wird durch Oxydation unter Wasserausschluß gespalten in Äthylsulfid und Aceton:

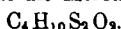


Der Verlauf der Reaktion nach dieser Gleichung läßt sich mit konzentriertem Hydroperoxyd in Eisessiglösung verwirklichen.

Die elektrolytische Oxydation macht aber nicht Halt an diesem Punkt, sondern verwandelt das Äthylsulfid in das von R. Otto¹⁾ beschriebene Äthylsulfoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$. Dies ist die wahre Zusammensetzung des öligen Oxydationsproduktes aus Aceton-äthylmercaptol, und das vermeintliche Diäthylthionyl-2.2-propan ist somit wieder aus der Literatur zu streichen.

Elektrolytische Oxydation von Aceton-äthylmercaptol in Chlorwasserstoff-Eisessig.

8.2 g Aceton-äthylmercaptol vom Sdp. 75° unter 12 mm Druck²⁾ werden in 100 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig in einem mit Bimsstein-Stopfen verschlossenen Apparat mit drei Graphitplatten, wovon die mittlere mit einer Stromdichte von 0.04 Amp./qcm als Anode dient, elektrolysiert, indem durch äußere Kühlung die Temperatur auf 25–35° geregelt und durch einen Chlorwasserstoff-Strom die Säurekonzentration aufrecht erhalten wird. Nach dem Einleiten von etwas mehr als 6 Farad (540 statt 483 Amp.-Minuten) wird der Eisessig abdestilliert (er enthält kleine Mengen öligler Oxydations- und Abbauprodukte) und das zurückbleibende dunkle Liquidum mit Sodalösung entsäuert, mit Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert: es resultieren 2.3 g eines bei 123–124° unter 11 mm Druck siedenden schwach gelblichen Öles von widerlichem Geruch, dessen spezifisches Gewicht bei 19.5° 1.199 beträgt³⁾. Es läßt sich durch Zinn und alkoholische Salzsäure glatt zu dem leicht flüchtigen Äthylmercaptan reduzieren, das als Mercurisalz vom Schmp. 76–77° indentifiziert wurde.



Ber. C 31.12,

H 6.54,

S 41.59,

Gef. » 30.97⁴⁾, 30.71⁴⁾, 30.16, 29.65, » 6.25, 6.16, » 41.44, 41.25.

Oxydation von Aceton-äthylmercaptol mit Hydroperoxyd in Eisessig.

Die hübsche Methode zur Oxydation der Sulfide mit Hydroperoxyd in Eisessiglösung von O. Hinsberg⁵⁾ ergibt sehr häufig dieselben Produkte

¹⁾ B. 15, 121 [1882].

²⁾ Wir verdanken das Präparat der Liebenswürdigkeit der Farnefabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

³⁾ Beilstein, I, 374 gibt für Äthylsulfoxyd 1.24 an.

⁴⁾ Nach S. Hilpert, B. 46, 146 [1913], in feuchtem Sauerstoff verbrannt.

⁵⁾ B. 41, 2836 [1908]; B. 43, 289 [1910].

wie die elektrolytische Oxydation: im vorliegenden Fall bleibt indes die Reaktion in einem früheren Stadium, beim Äthylsulfid, stehen.

8.2 g Aceton-äthylmercaptol werden in 30 ccm Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von 7.5 g 30-prozentigen Hydroperoxyds oxydiert, wobei durch Kühlung die Verflüchtigung unangegriffenen Mercaptols zu vermeiden ist. Nach etwa dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist der Mercaptolgeruch verschwunden: man versetzt mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf, wobei leicht eine farblose, widerwärtig riechende Flüssigkeit übergeht, die nach ihrer Trennung von der wäßrigen Essigsäure unter 11 mm Druck bei 46° siedet; die Ausbeute beträgt 2.47 g.

$C_4H_{10}S_2$. Ber. S 52.48. Gef. S 52.17.

5. Elektrolytische Chlorierung von β -Trithioacetaldehyd.

Während Aceton-äthylmercaptol und viele andre Sulfide durch Kaliumpermanganat ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert werden können, zeigt sich bei elektrolytischer Oxydation und bei Oxydation mit Hydroperoxyd ein ganz anderer Verlauf; es tritt Spaltung der Molekel gelegentlich nach vorheriger Bildung des Sulfoxyds¹⁾ ein. Wir haben deshalb versucht, den β -Trithioacetaldehyd elektrolytisch zu oxydieren, aber statt einer Oxydation eine Chlorierung erzielt.

Je 9 g β -Trithioacetaldehyd, in 100 ccm mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig gelöst und suspendiert, werden an einer Graphit-Anode mit 0.04 Amp/1 cm Stromdichte und mit 606 (ber. für 6 Farad 483) Amp.-Min. bei ca. 30° oxydiert, wobei der ununterbrochene Chlorwasserstoff-Gasstrom den Elektrolyten durchrührt und das schwer lösliche Ausgangsmaterial in Lösung bringt. Aus der dunklen Lösung wurde der Eisessig im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand mit Sodalösung völlig entsäuert und schließlich im Vakuum fraktioniert: so werden 4 g eines schwach gelbgefärbten, unangenehm und anhaftend riechenden Öls vom Sdp. 85—87° unter 10 mm Druck erhalten, das in Wasser untersinkt und mit Mercurisalzlösungen amorphe, gelbliche Niederschläge gibt. Der Körper ist sauerstofffrei, aber chlorhaltig: seine Analysen stimmen ziemlich gut auf einen Trichlor-trithioacetaldehyd.

$C_6H_9Cl_3S_3$.

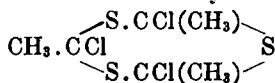
Ber. C 25.38, H 3.20, Cl 37.50, S 33.92.

Gef. » 25.22, 25.98, » 4.02, 4.03, » 36.41, 36.51, » 33.13, 32.70.

Ein ganz ähnliches Produkt läßt sich durch direkte Chlorierung einer Lösung von β -Trithioacetaldehyd in Eisessig darstellen.

¹⁾ z. B. beim Benzylsulfid; seine Oxydation mit Hydroperoxyd siehe O. Hinsberg, B. 41, 2836 [1908], seine elektrolytische Oxydation Fichter und Sjöstedt, B. 43, 3422 [1910].

Dem Trichlor-trithioacetaldehyd müßte die Struktur



zukommen; auffallend ist der niedrige Siedepunkt im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial¹⁾. Auch wenn die angenommene Formulierung bei weiterer Untersuchung noch modifiziert werden müßte, so bleibt doch das wichtigste Ergebnis des Versuchs bestehen, daß nämlich die elektrochemische Oxydation des β -Trithioacetaldehyds unter Ausschluß von Wasser nicht zum entsprechenden Trisulfon führt. Nimmt man aber die Reaktion in einer Mischung von Eisessig und wäßriger Salzsäure vor, so tritt Spaltung der Molekel unter Bildung von Sulfosäuren ein.

6. Elektrolytische Oxydation von Phenylsulfid.

Die Bildung von Diphenylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, aus Phenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S.C}_6\text{H}_5$, durch anodische Oxydation ist schon kurz von Fichter und Sjöstedt²⁾ untersucht worden. Wir haben mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet und dabei sowohl das Diphenylsulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO.C}_6\text{H}_5$, als auch aus diesem das Diphenylsulfon darstellen können, während die direkte Oxydation vom Sulfid bis zum Sulfon unter diesen Umständen weniger günstig verläuft.

Diphenylsulfoxyd.

3.72 g Phenylsulfid in 55 ccm Eisessig und 5 ccm konzentrierter Salzsäure werden unter Kühlung an einer Platindrahtnetz-Anode mit 74 statt 64 Amp.-Min. oxydiert, während eine rotierende Kupferkathode die Lösung durchrührt. Nach dem Vertreiben der Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum wird der Rückstand mit heißem Wasser tüchtig durchgeschüttelt und erstarrt dann leicht bei der Abkühlung; nach Entfernung der letzten Reste öligler Verunreinigungen auf einem Tonteller erhält man durch Umkrystallisieren aus heißem Petroläther hübsche gefiederte Kryställchen vom Schmp. 70–71°. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3.3 g oder 82% der Theorie. Bei Versuchen mit größerem Stromüberschuß nimmt die Ausbeute ab.

Diphenylsulfon aus Diphenylsulfoxyd.

3.03 g Diphenylsulfoxyd in 55 ccm Eisessig und 5 ccm konzentrierter Salzsäure geben, mit 92 (statt 48) Amp.-Min. oxydiert, beim Zusatz von Wasser

¹⁾ Das von E. Lomnitz, B. 27, 1678 [1894] dargestellte Trichlor-trimethyl-trimethylensulfon schmilzt niedriger als seine Muttersubstanz; ähnlich verhält es sich mit den von R. Camps, B. 25, 246, 256 [1892] dargestellten Halogensubstitutionsprodukten aus Trimethylendisulfonsulfid und Trimethylentrisulfon.

²⁾ loc. cit.

eine weiße, krystallinische Fällung von 3.16 g oder 96.6%, der Theorie an Diphenylsulfon, das aus Alkohol in hübschen Tafeln vom Schmp. 123° herauskommt. Auch bei dieser elektrolytischen Oxydation tritt trotz des glatten Verlaufes und trotz der Widerstandsfähigkeit der vorhandenen Stoffe zu einem kleinen Teil tiefgreifende Zerstörung ein, wie der Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat von den Krystallen beweist.

Elektrolytische Reduktion von Diphenylsulfoxyd.

Die Versuche zur Oxydation von Phenylsulfid geben keine wesentlich höheren Ausbeuten, auch wenn Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind. Offenbar ist die Reduktion des Sulfoxyds an den verwendeten Platin- oder Kupfer-Kathoden nur unbedeutend. Besser gelingt sie an einer Bleirührer-Kathode mit einer Mischung von 3.03 g Diphenylsulfoxyd, 30 ccm Eisessig und 3 ccm konzentrierter Salzsäure; nach Anwendung des Dreifachen der berechneten Strommenge wurden etwa 60% der zu erwartenden Ausbeute an Phenylsulfid erhalten.

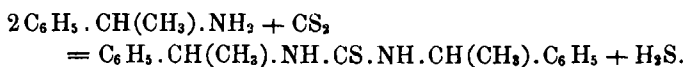
Basel, Anorganische Abt. d. Chem. Anstalt, April 1914.

221. J. M. Lovén und Erik Ohlsson: Über optisch-aktive und inaktive Diphenäthyl-thiocarbamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 29. April 1914.)

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α -Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff erhielten Michaelis und Linow *symm.* Diphenäthyl-thiocarbamid¹⁾ (*N,N'*-Di- α -phenyläthyl-thioharnstoff):



Das Produkt hatte den Schmp. 163°. Da die angewandte Base die zurzeit allein bekannte optisch-inaktive Form war, mußte das Produkt selbstverständlich optisch-inaktiv sein, könnte aber entweder die racemische oder die Mesoform darstellen. Eine Nachprüfung zeigte, daß bei der obigen Reaktion tatsächlich zwei isomere Substanzen entstehen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Zur Entscheidung der Frage, welche die Racemform oder Mesoform sei, wurden die optisch-aktiven Phenäthylamine in die entsprechenden Thiocarbamide übergeführt und daraus die Racemform hergestellt.

¹⁾ B. 26, 2168 [1893].