

Wurde dagegen der rohe Harnstoff, Schmp. 70—90°, mit Wasser verkocht, so resultierte ein Gemisch von zwei Oxazolinen. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser konnte daraus neben dem Oxazolin, Schmp. 159°, ein leichter lösliches Isomeres, Schmp. 197°, gewonnen werden. Eine Zuordnung dieser Substanzen ist nicht mit Sicherheit vorzunehmen, wenn auch die Vermutung naheliegt, daß der Harnstoff, Schmp. 105°, und das Oxazolin, Schmp. 159°, der Chlorhydrat-Reihe vom Schmp. 169° angehören.

d-[4 ↔ 5] [Methyl ↔ phenyl]-2-amino-oxazolin: Zur Aufspaltung in ihre optischen Antipoden wurden 1.758 g Base, Schmp. 157°, und 1.501 g *d*-Weinsäure in 60 ccm warmem Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen schieden sich zu Sternen vereinigte, rechteckige Blättchen aus, denen eine Ecke fehlt, von *d*-Base-*d*-Bitartrat vom Schmp. 158—159°. Aus der wäßrigen Lösung des nochmals aus Alkohol umkrystallisierten Tartrates wurde die *d*-Base durch verd. Natronlauge freigesetzt. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen, dicken Prismen und schmilzt bei 188°.

$$[\alpha]_D^{20} = (1.24^\circ \times 25) / (0.6132 \times 2) = +25.3^\circ \text{ in absol. Alkohol.}$$

163. Georg Walter: Über die komplexen Metall-Thioharnstoff-Salze und eine nicht komplexe Arsen-Thioharnstoff-Verbindung.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. Januar 1931.)

I. Über die Beeinflussung der Gleichgewichte in der Lösung des Tri-thioharnstoff-cupro-chlorides durch Oxydationsmittel.

Unter den komplexen Metall-Thioharnstoff-Salzen sind die Cuproverbindungen¹⁾, und zwar die Chloride, am besten definiert. Es sind drei Reihen von Thioharnstoff-cupro-chloriden bekannt. Diese Verbindungen wurden insbesondere von Kohlschütter²⁾ einer eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogen, die den komplexen Charakter und die Konstitution dieser Körper, sowie die in der wäßrigen Lösung vorliegenden Gleichgewichte weitgehend aufgeklärt hat.

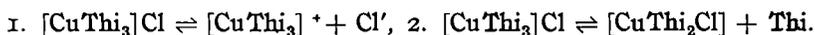
Die Konstitution des Mono-thioharnstoff-cupro-chlorides, dessen Bruttoformel von Kohlschütter als $\text{CuThiCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ angegeben wird, steht noch nicht fest. Kohlschütter stellt für das Mono-thioharnstoff-cuprochlorid die Formeln $[\text{CuThiCl}_2]$ $[\text{CuThiH}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{Cu}^{\text{Thi}_2}_{\text{H}_2\text{O}}]$ $[\text{CuCl}_2]$ zur Diskussion. Im Tri-thioharnstoff-cupro-chlorid $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ wird das $[\text{CuThi}_3]'$ als komplexes Kation aufgefaßt, worin das Kupfer als Zentralatom mit der Koordinationszahl 3 fungiert.

Aus einer mäßig verdünnten³⁾ $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung wird das Di-thioharnstoff-cupro-chlorid $[\text{CuThi}_2\text{Cl}]$ durch Fällung mit Chlorkalium erhalten.

¹⁾ B. Rathke, B. **14**, 1774 [1881], **17**, 297 [1884]; A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **34**, 62 [1903]; A. Rosenheim u. W. Stadler, ebenda **49**, 1 [1906]; V. Kohlschütter, B. **36**, 1151 [1903]; V. Kohlschütter u. C. Brittlebank, A. **349**, 232 [1906]. ²⁾ Thi = CSN_2H_4 .

³⁾ Lösungen, die stärker als 4-proz. sind, liefern Gemische der Di- und Tri-Verbindung, bzw. die reine Tri-Verbindung.

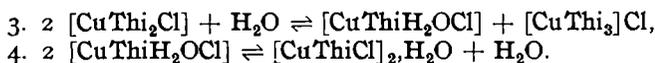
Dieser Vorgang ist auf Dissoziations-Zurückdrängung und Ersatz eines Thioharnstoffs durch Chlor zurückzuführen, wodurch ein Nicht-elektrolyt entsteht:



Steht nun tatsächlich das Tri-thioharnstoff-cupro-chlorid mit der Di-thioharnstoff-Verbindung und freiem Thioharnstoff im Gleichgewicht, so müssen auch Stoffe, die den letzteren binden oder zerstören, zum Di-thioharnstoff-cupro-chlorid führen.

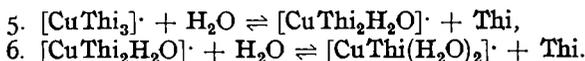
Zur Prüfung dieser Frage wurde die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Lösung des Tri-thioharnstoff-cupro-chlorides untersucht. Unter bestimmten Arbeits-Bedingungen gelingt es nun, aus einer verd. $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung bei vorsichtiger Oxydation, z. B. mit verd. Wasserstoffsperoxyd, einen krystallisierten Körper zu erhalten, der sich jedoch nicht als das Di-thioharnstoff-cupro-chlorid, sondern als die Mono-thioharnstoff-cupro-Verbindung erwies.

Dieser letztere Befund scheint nicht überraschend; denn es ist bekannt, daß das Di-thioharnstoff-cupro-chlorid in Berührung mit Wasser in die Mono- und Tri-thioharnstoff-Verbindung zerfällt, etwa nach folgendem Schema⁴⁾:

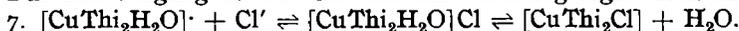


In Gegenwart einer genügenden Menge an Chlorkalium tritt diese Umwandlung nicht ein, da ihr ein Überschuß an Chlor-Ionen nach den Gleichgewichten 1. und 3. entgegenwirkt.

Im vorliegenden Falle muß die Bildung der Mono-thioharnstoff-Verbindung jedoch nicht über intermediär entstandenes Di-thioharnstoff-cupro-chlorid erfolgt sein. Zur Erklärung ihrer Entstehung genügt die Annahme der Existenz von Aquo-Komplexen, die schon von Kohlschütter zur Deutung des Leitfähigkeits-Anstieges beim Verdünnen herangezogen und mit der Ausscheidung eines Nitrates von der Zusammensetzung $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ bei der Flockung mit Kaliumnitrat bewiesen wurde. Danach bestehen die Gleichgewichte:



Für den Vorgang bei der Chlorkalium-Flockung ergibt sich dann:

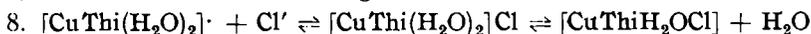


Während sich nach Gleichgewicht 5 genügend $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot$ -Ionen vorfinden, um bei Zusatz von Chlor-Ionen nach 7 eine solche Menge an Di-thioharnstoff-chlorid entstehen zu lassen, daß dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird, führt die Anwesenheit eines Thioharnstoff zerstörenden⁵⁾ Stoffes (H_2O_2) durch Verschiebung des Gleichgewichtes 5 bzw. 6 ganz nach

⁴⁾ Da die Konstitutionsformel des Mono-thioharnstoff-cupro-chlorides noch nicht genügend geklärt ist, wird in 4 nur seine Bruttoformel angegeben. Mit der Formulierung 3 steht auch die Bildung des Di-thioharnstoff-cupro-chlorides aus äquimolekularen Mengen der Mono- und Tri-Verbindung im Einklang.

⁵⁾ Versuche mit Thioharnstoff bindenden Stoffen (Formaldehyd) sind im Gange.

rechts zu einer solchen Konzentration an Diaquo-mono-thioharnstoff-cupro-Ionen, daß diese nach dem Gleichgewicht:



das Entstehen und Ausfallen des Mono-thioharnstoff-cupro-chlorides (CuThiCl)₂, H₂O (nach 4) ermöglicht.

Damit erscheint die bisherige Annahme bestätigt, daß an den Gleichgewichten sowohl freier Thioharnstoff als auch Wasser (sowie Aquo-Komplexe) beteiligt sind. Darüber hinaus kann in der Lösung des Tri-thioharnstoff-cupro-chlorides neben der Existenz der Di-thioharnstoff-Verbindung auch jene der Mono-Verbindung⁶⁾, die bisher eine Art Sonderstellung einzunehmen schien, als erwiesen gelten.

2. Über die Ersetzbarkeit des Thioharnstoffs in seinen Verbindungen⁷⁾ mit Metallsalzen durch Pyridin.

Wie Thioharnstoff bilden nicht nur verwandte Körper, z. B. Xanthogenamid, sondern auch Stickstoffbasen, wie Pyridin, Metall-Verbindungen von anscheinend ähnlichem, jedoch noch nicht völlig geklärtem Bau. Es war von Interesse festzustellen, ob sich die Neutralkomplexe in diesen Komplexen gegenseitig ersetzen lassen. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, daß ein solcher gegenseitiger Ersatz in den meisten Fällen leicht durchgeführt werden kann.

Zunächst wurde versucht, bei Kobalt-thioharnstoff-chlorid⁸⁾, Cupro-mono-, -di- und -tri-thioharnstoff-chlorid, sowie bei Nickel-thioharnstoff-chlorid⁹⁾ den Thioharnstoff durch Pyridin zu ersetzen.

Aus der Verbindung 2CoCl₂, 7Thi wurden hierbei je nach den eingehaltenen Versuchs-Bedingungen, insbesondere nach der angewandten Pyridin-Menge, die beiden bekannten Verbindungen erhalten, die in der Literatur als CoCl₂, 2(C₅H₅N)⁹⁾ bzw. CoCl₂, 4(C₅H₅N)¹⁰⁾ angegeben sind. Bei den drei Cupro-thioharnstoff-chloriden läßt sich der Ersatz im Mono-thioharnstoff-chlorid am leichtesten, im Tri-thioharnstoff-chlorid am schwierigsten durchführen; er ist jedoch in allen drei Fällen möglich. Man erhält stets das gleiche Reaktionsprodukt, nämlich die bekannte Verbindung CuCl, 2(C₅H₅N)¹¹⁾. Bei diesem Körper konnte auch die Rück-ersetzbarkeit durch Überführen der Cupro-Pyridin-Verbindung in das Cupro-tri-thioharnstoff-chlorid nachgewiesen werden.

⁶⁾ Es ist möglich, daß sich in Lösung nur der Komplex [CuThiH₂OCl] vorfindet, aus dem sich erst sekundär (beim Ausfallen) durch eine Art Polymerisation die den Analysen-Daten entsprechende Verbindung (CuThiCl)₂, H₂O bildet. — Kohlschütter nimmt sowohl in der Lösung des Tri-thioharnstoff-cupro-chlorides als auch für isolierte Verbindungen (z. B. verschiedene Aquo-thioharnstoff-cupro-nitrate) das Vorliegen von Polymerisaten an.

⁷⁾ Da ihre Komplex-Konstitution (mit Ausnahme der Cupro- und Silber-Verbindungen) nicht genügend geklärt ist, wird hier nur ihre Bruttoformel angegeben.

⁸⁾ A. Rosenheim u. V. J. Meyer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **49**, 21 [1906].

⁹⁾ F. Reizenstein, A. **282**, 273 [1894].

¹⁰⁾ F. Reizenstein, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **11**, 255 [1896].

¹¹⁾ W. Lang, B. **21**, 1578 (1888).

Aus der Pyridin-Lösung des Cupro-tri-thioharnstoff-chlorids kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff eine kolloide Cuprosulfid-Lösung erhalten werden, aus der das Cuprosulfid durch Salzsäure flockbar ist.

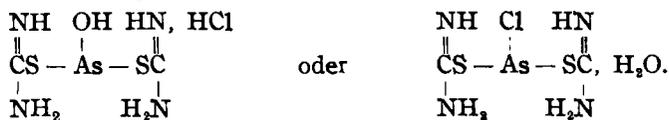
Auch die bekannte Verbindung $2 \text{NiCl}_2, 7 \text{Thi}^{12)}$ löst sich in Pyridin erst mit gelber Farbe auf; beim Stehen wird die Lösung blau. Es krystallisieren beim Verdunsten hellblaue Nadeln aus, die die bekannte Verbindung $\text{NiCl}_2, 4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{13)}$ darstellen. Analoge Versuche mit $[\text{AgThi}_3]\text{NO}_3^{14)}$, $[\text{AgThi}]\text{NO}_3$ sowie $\text{CaCl}_2, 5\text{Thi}, 6\text{H}_2\text{O}^{12)}$ und $\text{BiCl}_3, 3\text{Thi}^{15)}$ führten zu keinem positiven Ergebnis..

3. Über eine nicht-komplexe Arsen-Thioharnstoff-Verbindung.

Es sind auch Verbindungen des Thioharnstoffs mit Wismut und Antimon bekannt, bei denen es sich, entsprechend den ihnen zugeschriebenen Formeln, um den Cupro-Salzen ähnlich gebaute Komplex-Verbindungen handeln dürfte. Der Antimon-Verbindung wird die Formel¹⁵⁾ $\text{SbCl}_3, 3\text{Thi}$ zugeschrieben, der Wismut-Verbindung die analoge Formel $\text{BiCl}_3, 3\text{Thi}$. Es war auffällig, daß unter den überaus zahlreichen, bereits hergestellten Thioharnstoff-Verbindungen sich keine Arsen-Verbindung befindet. Nach längeren Versuchen gelang es nun, auf einem ähnlichen Wege, wie er bei der Herstellung der Wismut-Thioharnstoff-Verbindung beschritten worden war, zu einer Arsen-Thioharnstoff-Verbindung zu gelangen, die jedoch einem anderen Typus angehört und insbesondere keinen Komplex-Charakter trägt.

Die Fähigkeit des Thioharnstoffs, salz-artige Komplexe zu bilden, wird demnach um so geringer, je weniger metallischen Charakter das „Kation“ in der salz-artigen Verbindung aufweist, die mit Thioharnstoff zur Reaktion gebracht wird.

Während bei der Einwirkung von Arsentrioxyd auf Thioharnstoff lediglich eine Entschwefelung des letzteren stattfindet¹⁶⁾, kann man durch Einwirkenlassen von Arsenichlorid auf eine salzsäure-haltige Thioharnstoff-Lösung neben As_2O_3 und As_2S_3 nach mehrwöchigem Stehenlassen der filtrierten Lösung einen farblosen, schön krystallisierten Körper erhalten. Die Herstellung dieser Substanz erfolgt somit nicht unter so einfachen Bedingungen, wie die der anderen Thioharnstoff-Verbindungen, so daß ihre Existenz vielleicht aus diesem Grunde übersehen werden konnte. Die Analysen-Daten der außerordentlich labilen, nur in trockenem Zustand haltbaren und schwer zu reinigenden Substanz deuten auf die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_4\text{S}_2\text{AsCl}$ hin, für die man folgende Konstitutionsformeln annehmen könnte:



Es scheint somit mit ziemlicher Sicherheit festzustehen, daß diese Verbindung, bei deren Bildung im Gegensatz zu den bekannten Thioharnstoff-

¹²⁾ A. Rosenheim u. V. J. Meyer, l. c.

¹³⁾ F. Reizenstein, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **11**, 255 [1896].

¹⁴⁾ N. Kurnakow, B. **24**, 3960 [1891].

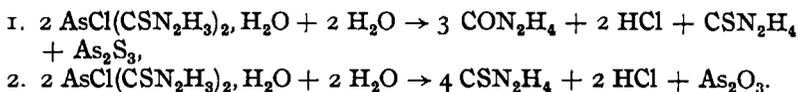
¹⁵⁾ I. Vanino u. F. Mussnug, B. **50**, 21 [1917]; die Auffassung der Verbindung als Komplex-Salz ist daselbst nicht angedeutet.

¹⁶⁾ W. Herzog, Ztschr. angew. Chem. **33**, 140 [1920].

Komplexen Cl (jedenfalls in Form von HCl) ausgetreten sein muß, keine Komplexverbindung darstellt. Die neue Substanz ist gegenüber den verschiedensten Einflüssen sehr empfindlich. Sie ist in keinem Lösungsmittel löslich, vielmehr zersetzt sie sich in Berührung mit den meisten Flüssigkeiten sofort unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers, der mit Arsentrisulfid identifiziert werden konnte.

Sowohl die Arsen-Thioharnstoff-Verbindung als auch das daraus entstandene Arsentrisulfid krystallisieren in gleichartigen Prismen, und es ist möglich, daß die Krystallform des letzteren eine Pseudiform nach der erstgenannten darstellt. Eine diesbezügliche kristallographische Prüfung soll noch durchgeführt werden. Jedenfalls scheint es unseres Wissens auf diese Weise zum erstenmal gelungen zu sein, Arsentrisulfid auf nassem Wege in krystallisierter Form darzustellen.

Beim Kochen der Arsen-Thioharnstoff-Verbindung mit Wasser und darauffolgender Trennung vom abgeschiedenen Arsentrisulfid gelingt es, im eingedunsteten Filtrat, neben Arsentrisulfid und Arsentrioxyd, noch Harnstoff, Thioharnstoff und Salzsäure nachzuweisen. Die dieser Zersetzung entsprechenden Prozesse kann man folgendermaßen deuten:



In öligen Medien (z. B. Ölsäure) läßt sich die Arsen-Thioharnstoff-Verbindung unzersetzt suspendieren.

Aus Phosphortrichlorid und Thioharnstoff läßt sich eine analoge Verbindung nicht gewinnen; es wurde vielmehr¹⁷⁾ auf diesem Wege das schon auf andere Weise dargestellte Thioharnstoff-Chlorhydrat¹⁷⁾ (CSN_2H_4 , HCl) erhalten. Um zu untersuchen, ob dieses Thioharnstoff-Chlorhydrat in der gleichen Weise wie der freie Thioharnstoff mit Kupferchlorür die bekannten Cupro-thioharnstoff-Komplexsalze liefert, wurde eine Lösung des Thioharnstoff-Chlorhydrates mit CuCl in der Hitze bis zur Sättigung geschüttelt. Man erhält hierbei das bekannte Cupro-tri-thioharnstoffchlorid, während aus freiem Thioharnstoff unter den gleichen Bedingungen das Cupro-mono-thioharnstoff-chlorid¹⁸⁾ entsteht.

Analog dem Thioharnstoff-Chlorhydrat verhält sich der normale Äthylthioharnstoff: Auch hier wird maximal 1 Mol Kupferchlorür von 3 Molen Thioharnstoff aufgenommen. Diese Befunde sprechen vielleicht dafür, daß nicht nur der Schwefel¹⁹⁾, sondern auch die Stickstoffatome an der Cu-Bindung beteiligt sind; Versuche mit am Schwefel und am Stickstoff substituierten Thioharnstoffen sollen in diese Frage Klarheit bringen.

Zum Vergleiche mit der oben beschriebenen neuen Arsen-Thioharnstoff-Verbindung wurden noch komplexe Arsen-Thioharnstoff-Verbindungen untersucht, die das Arsen in ganz anderer Form, nämlich im Anion gebunden enthalten. Bekannt ist die Verbindung $[\text{CuThi}_3]_2 \text{HAsO}_4$ ²⁰⁾. In

¹⁷⁾ A. E. Dixon, Journ. chem. Soc. London 111, 684.

¹⁸⁾ A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 34, 65 [1903]. — Es soll noch geprüft werden, ob nicht unter geänderten Versuchs-Bedingungen doch auch die Mono-Verbindung erhalten werden kann.

¹⁹⁾ vergl. B. Rathke, l. c. u. V. Kohlschütter, l. c.

²⁰⁾ A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, l. c.

Analogie dazu wurde durch Einwirkenlassen von Silberarseniat auf Thioharnstoff die Verbindung $[\text{AgThi}_3]_2 \text{HAsO}_4$ dargestellt; auch eine Silberarsenit-Verbindung wurde hergestellt, konnte jedoch nicht völlig rein erhalten werden.

Beschreibung der Versuche.

(Mitarbeitet von Eckhard Hämmerle und Kurt Oesterreich.)

Darstellung des Cupro-tri-thioharnstoff-chlorides: Außer der üblichen Darstellung von $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ durch Erhitzen einer wäßrigen Thioharnstoff-Lösung mit CuCl bzw. CuCl_2 ²¹⁾ wurde in vorliegender Arbeit diese Verbindung auch durch Erhitzen einer alkohol. Thioharnstoff-Lösung²²⁾ mit CuCl bzw. CuCl_2 hergestellt. Es wurde ferner gefunden, daß man zu dieser Verbindung auch auf kaltem Wege gelangt, wenn man Kupferchlorür und Thioharnstoff im molaren Verhältnis 1 : 3 einige Zeit auf der Schüttelmaschine behandelt.

Oxydation von Tri-thioharnstoff-cupro-chlorid.

Eine 1-proz. Lösung von $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ wurde einer möglichst gelinden Oxydation mittels 3-proz. H_2O_2 unterworfen. Dabei färbt sich die Lösung tief grün, und Krystalle²³⁾ von Mono-thioharnstoff-cupro-chlorid beginnen sich bald abzuscheiden. Verwendet man konzentrierte Lösungen von $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ oder H_2O_2 , so tritt — jedenfalls infolge weitergehender Oxydation — Blaufärbung auf; in der Lösung lassen sich Cu^{++} -Ionen nachweisen, und gleichzeitig erfolgt Schwefel-Abscheidung. Auch bei der Oxydation mit KMnO_4 -Lösung ist nur bei Verwendung entsprechend verdünnter Lösungen die Gewinnung von Mono-thioharnstoff-cupro-chlorid möglich.

Es fiel auf, daß der Kohlenstoff-Gehalt, so oft auch die Analysen wiederholt wurden, regelmäßig etwa um 1% höher lag als der aus der von Kohlschütter angegebenen Formel errechnete. Zum Vergleich wurde auch noch Mono-thioharnstoff-cupro-chlorid nach der Vorschrift von Rosenheim und Löwenstamm²⁴⁾ hergestellt und analysiert. Es ergaben sich hier dieselben Analysen-Werte. Die früheren Autoren haben nur Cu-, Cl-, S- und N-Bestimmungen, aber keine C- und H-Bestimmungen durchgeführt. — Zur Cl-Bestimmung wurde im vorliegenden Falle die schwer zersetzliche Substanz mit Natriumperoxyd aufgeschlossen.

Mit H_2O_2 : 0.1470 g Sbst.: 0.0404 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1496 g Sbst.: 0.0418 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 5.349 mg Sbst.: 0.731 ccm N (17°, 752 mm).

Gef. C 7.50, 7.62, H 3.33, 3.04, N 15.92.

Nach Rosenheim und Löwenstamm: 5.288 mg Sbst.: 1.466 mg CO_2 , 1.272 mg H_2O . — 4.951 mg Sbst.: 0.661 ccm N (20°, 750 mm). — 2.4630 g Sbst.: 1.9561 g AgCl . — 0.1156 g Sbst.: 0.0498 g CuO .

$(\text{CuThiCl})_2, \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 6.52, H 2.74, N 15.21, Cl 19.26, Cu 34.52.

Gef. „ 7.46, „ 2.69, „ 15.35, „ 19.65, „ 34.42.

²¹⁾ B. Rathke, l. c.; A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, l. c.

²²⁾ Für Cupro-mono-thioharnstoff-chlorid wurde das von Prafulla Chandra Ray, Journ. chem. Soc. London **115**, 871 [1919], durchgeführt.

²³⁾ Es existiert auch eine amorphe Verbindung von der gleichen Zusammensetzung; vergl. V. Kohlschütter u. C. Brittlebank, l. c.

²⁴⁾ A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, l. c. Es wurde die Vorschrift betreffend die Verwendung von Kupferchlorür benutzt.

Ersatz des Thioharnstoffs in seinen Verbindungen mit Metallsalzen durch Pyridin.

Kobalt-thioharnstoff-chlorid + Pyridin: Löst man 1 Mol. der bekannten Verbindung $2 \text{CoCl}_2, 7 \text{Thi}$ in ca. 10—12 Molen Pyridin und kocht kurz auf, so geht die Farbe der erst blauen Lösung in rot über. Läßt man erkalten, so fallen nach einiger Zeit rosenrote Nadeln aus, die zur Reinigung aus Pyridin umkristallisiert werden. Der konstante Schmelzpunkt bei 124° (unter Blaufärbung der Substanz) und die Analysen-Daten weisen auf die bekannte Verbindung $\text{CoCl}_2, 4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ hin.

Beim Auflösen von $2 \text{CoCl}_2, 7 \text{Thi}$ in nur 5—6 Molen Pyridin unter Erwärmen kristallisierte beim Abkühlen ein Gemisch von roten und blauen Nadeln aus, das, aus absol. Alkohol und Alkohol-Äther umkristallisiert, blau-violette, seidenglänzende Nadeln lieferte. Schmp. (192°) und Analysen-Daten deuten auf die pyridin-ärmere Substanz $\text{CoCl}_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Cupro-thioharnstoff-chloride + Pyridin: Cupro-tri-thioharnstoff-chlorid geht mit Leichtigkeit in Pyridin in der Wärme mit hellgelber Farbe in Lösung, aus der sich jedoch beim Stehen wieder das Ausgangsmaterial abscheidet. Wurde das Reaktionsgemisch aber in einem bedeckten Kolben $1\frac{1}{2}$ Monate im Dunkeln stehengelassen, so trat nach ca. 3 Wochen eine Farbenveränderung in braun, später in olivgrün ein. Am Boden des Gefäßes hatten sich inzwischen schön ausgebildete, gelbgrüne, reguläre Krystalle abgeschieden; nach dem Filtrieren und Trocknen zersetzten sie sich bald, anscheinend unter Pyridin-Abgabe und Oxydation. Die Analyse, die (nach kurzem Abpressen der Krystalle auf Filterpapier) rasch durchgeführt wurde, ergab die Identität mit der bekannten Verbindung $\text{CuCl}, 2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$.

Die Umsetzung von Cupro-mono-thioharnstoff-chlorid mit Pyridin geht wesentlich rascher vor sich, indem schon beim Erhitzen die Farbe dunkelgrün wird. Aus dieser Lösung scheidet sich ebenfalls die Verbindung $\text{CuCl}, 2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ab. Beim offenen Verdunsten der Lösung bleibt eine schwarz-grüne Masse zurück, die, in Wasser aufgeschlämmt, nach dem Filtrieren einen Rückstand aus unverändertem Cupro-mono-thioharnstoff-chlorid, basischem Oxydsalz und CuCl liefert, während aus der beim Schütteln blaugewordenen Lösung nach dem Einengen grünblaue Nadeln auskristallisieren. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser (dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt waren) konnten sie nicht ganz rein erhalten werden. Die Analysen-Daten ergaben annähernd übereinstimmende Werte für die bekannte Verbindung $\text{CuCl}_2, 2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{25}$.

Cupro-di-thioharnstoff-chlorid steht hinsichtlich der Reaktions-Geschwindigkeit mit Pyridin zwischen der Mono- und der Tri-Verbindung. Die Gelbfärbung der Lösung schlägt nach 2—3 Stdn. in olivgrün um; aus der grünen Lösung kristallisiert, wie bei den beiden anderen Cupro-thioharnstoff-chloriden, die Verbindung $\text{CuCl}, 2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ aus.

Die Rückersetzbarkeit von Pyridin durch Thioharnstoff wurde folgendermaßen geprüft: Die durch Auflösen von Cupro-mono-thioharnstoff-chlorid in Pyridin erhaltene grüne Lösung wurde mit Thioharnstoff versetzt, worauf ein Farbenumschlag in gelb eintrat: Aus der gelben Lösung konnte Cupro-tri-thioharnstoff-chlorid zur Kry stallisation gebracht werden.

Wird in die durch Auflösung von Cupro-tri-thioharnstoff-chlorid in Pyridin zunächst erhaltene gelbe Lösung H_2S eingeleitet, so entsteht eine braune, kolloides Cuprosulfid enthaltende Lösung. Das Cu_2S konnte durch Zusatz von HCl oder durch Kochen zur Koagulation gebracht werden.

Nickel-thioharnstoff-chlorid + Pyridin: Auch die Verbindung $2 \text{NiCl}_2, 7 \text{Thi}$ löst sich in Pyridin erst mit gelber Farbe, die aber beim Stehen schön blau wird. Beim Verdunsten kristallisieren hellblaue Nadeln aus, die auf Grund der Analysen-Daten die bekannte Verbindung $\text{NiCl}_2, 4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ darstellen.

²⁵⁾ W. Lang, l. c.

Darstellung der Arsen-Thioharnstoff-Verbindung.

40 g gepulverter Thioharnstoff wurden in Wasser bei 35° bis zur Sättigung gelöst und zu der noch warmen Lösung 60 ccm konz. HCl und schließlich 36 g AsCl₃ in 40 ccm Alkohol unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Vorübergehend bildete sich ein weißer Niederschlag von As₂O₃, der aber beim Schütteln verschwand. Nachdem alles AsCl₃ zugesetzt war, entstand eine klare, farblose Lösung, die filtriert und im Dunkeln stehengelassen wurde. Nach 2 Tagen war eine reichliche Abscheidung von As₂O₃ und As₂S₃ zu bemerken. Man filtrierte vom Niederschlag ab, löste den Rückstand in 15 ccm konz. HCl, filtrierte nun vom ungelöst gebliebenen As₂S₃ ab und fügte das Filtrat zur Stammlösung hinzu. Nach Verlauf von weiteren 6 Tagen hatten sich aus der klaren Lösung schöne, farblose Blättchen von Fettglanz in Fächerform, ohne jede Verunreinigung durch As₂S₃, abgeschieden. Die Krystalle wurden durch Absaugen getrocknet. Aus der Mutterlauge waren nach 3 Tagen nochmals Krystalle zu gewinnen, die, ebenso behandelt, die Gesamtausbeute auf 13 g erhöhten.

Bei einem nächsten Versuch wurde As₂O₃, das bisher im Reaktionsgemisch stets spontan entstand, von vornherein an Stelle des AsCl₃ zur Verwendung gebracht. 10 g Thioharnstoff wurden in verd. HCl bis zur Sättigung gelöst und diese Lösung zu einer kaltgesättigten Lösung von 8.7 g As₂O₃ in konz. HCl langsam zugegeben. Darauf wurde kurz aufgekocht, von ausgefallenem As₂S₃ abfiltriert und stehengelassen: es konnten schön ausgebildete Krystalle erhalten werden.

Wurde eine gesättigte alkohol. Thioharnstoff-Lösung 10 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, in noch heißem Zustand mit einer aus gleichen Teilen Alkohol und AsCl₃ bestehenden Lösung in mehreren Portionen versetzt und solange am Rückflußkühler weiter gekocht, bis eine intensive Gelbfärbung auftrat, so erhielt man nach dem Einengen am Wasserbade und Filtrieren nach einigen Tagen Krystalle vom gleichen Aussehen. In Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Glycerin, wie auch in Pyridin zersetzt sich die Substanz unter Bildung eines gelben, metallisch glänzenden Körpers von derselben Krystallform (As₂S₃). In Ölsäure bleibt sie hingegen unverändert und läßt sich darin suspendieren. — Wegen ihrer Zersetzlichkeit konnte sie nicht gereinigt werden, worauf die analytischen Unstimmigkeiten gegenüber der angenommenen Formel (im C- und S-Wert) zurückzuführen sein dürften.

5.380 mg Sbst.: 1.524 mg CO₂, 1.440 mg H₂O. — 6.724 mg Sbst.: 3.536 mg AgCl. — 6.156 mg Sbst.: 10.018 mg BaSO₄. — 4.274 mg Sbst.: 0.728 ccm N (19°, 748 mm). — 0.5498 g Sbst.: 0.2401 g As₂S₃.

C₂H₂O N₄S₂Cl As. Ber. C 8.61, H 2.89, N 20.11, S 23.02, Cl 12.73, As 26.90.

Gef. „ 7.72, „ 2.99, „ 19.60, „ 22.35, „ 13.01, „ 26.60.

Behufs Gewinnung des bei der Zersetzung entstehenden Arsentrisulfids wurde mit Wasser gekocht, dann abfiltriert, der Rückstand gewaschen und getrocknet.

0.2341 g Sbst.: 0.2330 g As₂S₃. — 0.5658 g Sbst.: 1.6230 g BaSO₄.

As₂S₃. Ber. As 60.91, S 39.09. Gef. As 60.62, S 39.40.

Im Filtrat vom As₂S₃ konnten beim Eindampfen auf dem Wasserbade, neben Salzsäure, Arsentrioxyd und Arsentrisulfid, auch Harnstoff und Thioharnstoff nachgewiesen werden.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Thioharnstoff: Als Lösungsmittel für Thioharnstoff und gleichzeitig für Phosphortrichlorid (in dem sich letzteres nicht zersetzt, das Reaktionsprodukt hingegen unlöslich ist), erwies sich Essigester als geeignet, obwohl sich Thioharnstoff darin wenig löst. 2 g pulverisierter Thioharnstoff lösten sich nach 1/4 stdg. Kochen auf dem Wasserbade in 400 g Essigester, worauf auf 40° abkühlen gelassen wurde. Diese Temperatur war die obere Grenze, innerhalb

derer die Reaktion gut vor sich ging. Nach Zusatz von 2 g PCl_3 trat unter Umrühren Trübung und alsbald Krystallisation ein. Reinigung durch Waschen mit Essigester-Aceton-Gemisch. Schmp. 136° — 137° (CSN_2H_4 , HCl). Besser noch wird die Reaktion durch Eintragen einer Lösung von PCl_3 in Essigester in eine acetonische Thioharnstoff-Lösung durchgeführt.

Einwirkung von Kupferchlorür auf Thioharnstoff-Chlorhydrat. Man fügt soviel CuCl hinzu, bis sich in der heißen wässrigen Lösung nichts mehr löst, filtriert rasch ab, worauf aus dem Filtrat beim langsamen Abkühlen schöne, in Sternform angeordnete Prismen auskrystallisieren, die, im Vakuum getrocknet, sich bei 174° zersetzen.

5.620 mg Sbst.: 2.300 mg CO_2 , 2.004 mg H_2O . — 5.384 mg Sbst.: 2.454 mg AgCl . — 4.757 mg Sbst.: 1.120 ccm N (26° , 746 mm).

$[\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}$. Ber. C 10.96, H 3.69, N 25.67, Cl 10.83.

Gef. „ 11.16, „ 3.99, „ 26.48, „ 11.27.

Einwirkung von Silberarseniat und Silberarsenit auf Thioharnstoff.

Zu einer heißen wäßrigen Thioharnstoff-Lösung wird Silberarseniat unter Schütteln portionenweise solange zugesetzt, bis es sich nicht mehr (unter Bildung einer schwarzen Masse) zersetzt, so daß die Lösung zum Schluß braunrot bleibt. Nach kurzem Schütteln und Filtrieren in der Hitze scheiden sich beim Erkalten weiße Nadeln aus; Schmp. 140° .

5.380 mg Sbst.: 1.710 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O . — 4.820 mg Sbst.: 0.881 ccm N (24° , 741 mm). — 0.6897 g Sbst.: 0.2452 g AgCl . — 1.5673 g Sbst.: 0.2439 g As_2S_3 .

$[\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]_2\text{HASO}_4$. Ber. C 8.85, H 4.01, N 20.67, Ag 26.52, As 9.21.

Gef. „ 8.67, „ 4.01, „ 20.48, „ 26.76, „ 9.48.

Die Substanz konnte nicht umkrystallisiert werden. In heißem Wasser und Alkohol zersetzt sie sich unter Abscheidung von Ag_2S . Wohl aber ist sie in einer warmen Thioharnstoff-Lösung leicht löslich, aus der, wenn diese damit warm gesättigt wurde, die weißen Nadeln beim Erkalten wieder ausfallen. Es muß daher bei der Herstellung darauf geachtet werden, daß der gesamte Thioharnstoff mit Ag_3AsO_4 in Reaktion tritt.

Bei der Einwirkung von Silberarsenit auf Thioharnstoff schieden sich erst beim Verdunstenlassen der Lösung weiße Nadeln aus, die jedoch nicht gereinigt werden konnten.

164. Arnold Weißberger und Herbert Bach: Die Darstellung der optisch aktiven und inaktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle, Diphenyl-äthylenimine und der optisch aktiven Stilben-dichloride.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 18. Februar 1931; vorgetragen in d. Sitzung am 13. April 1931 von Hrn. A. Weißberger.)

Die elektrischen Momente der beiden inaktiven stereoisomeren Stilben-dichloride entscheiden für diese Substanzen zuungunsten der Annahme freier Drehbarkeit um die Äthan-C-C-Bindungen¹⁾; denn während bei freier Drehbarkeit die Dipolmomente beider Verbindungen (von denen die eine ein Antipoden-Gemisch oder Racemat, die andere eine nicht

¹⁾ A. Weißberger u. R. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem., B. 9, 133 [1930].