

der Mischung abdestilliert und die letzten Reste Äther im Vak. entfernt. Die klare wäßrige Lösung wurde mit Nickelkatalysator nach Raney in einer Wasserstoffatmosphäre bis zur Sättigung mit Wasserstoff geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung im Vak. auf etwa 30 ccm eingeeengt und mit starker Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Aceton umgelöst; es wurden 95 mg einer Säure erhalten, die in Blättchen krystallisiert und bei 276⁰ (Zers.) schmilzt. Durch die Mischprobe und durch die Darstellung des Acetates (s. u.) wurde sie als 3-Oxy- Δ^5 -aetiocholensäure (V) identifiziert.

An Stelle von Natronlauge kann man unter sonst gleichen Bedingungen auch Kalilauge verwenden. Dies ist vorteilhafter, da das Kaliumsalz der doppelt ungesättigten Säure in Wasser leichter löslich ist.

Acetat: 40 mg der hydrierten Säure wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 2 ccm Essigsäureanhydrid eine Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Mischung wurde mit Wasser versetzt und das Pyridin durch Zusatz von Salzsäure neutralisiert. Der nach dem Ansäuern ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert: Blättchen vom Schmp. 240—241⁰, Ausb. 30 mg. Das erhaltene Produkt zeigte bei der Mischprobe mit 3-Acetoxy- Δ^5 -aetiocholensäure vom Schmp. 242⁰ keine Depression.

247. Lothar Birckenbach und Karl Kraus: Über die Reaktion des Rhodanwasserstoffs mit Cyansäure und über Carbamidsäure-isorhodanid*) (zugleich XXXIV. Mittel.¹) zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 20. Juni 1938.)

In umfangreichen Arbeiten wurden in unserem Institut die engen, auffallend einfachen Beziehungen nachgewiesen, in welchen die negativ einwertigen, anorganischen und organischen Elementgruppen, also die Reste einbasischer Säuren, von den stärksten bis zu den schwächsten, wie auch die negativ-mehrwertigen Elementgruppen zu den Halogenen stehen; wir nannten sie „Pseudohalogene“; sie alle genügen der nachstehenden Formel, die wir als Konsequenz von theoretischen Betrachtungen bezüglich der Außenelektronenzahl eines Halogen-Atoms und als Ausdruck der Zusammenfassung aufgestellt haben:

Σ Außen-Elektronen + Σ Bindungs-Elektronen = $8[n-w] + [2m] + w$, 7, wo n die Anzahl Atome in der Gruppe abzüglich der H-Atome, m die Anzahl der H-Atome, w die Wertigkeit des Säure-Restes bedeutet²). In der Hauptsache waren es charakteristische Reaktionsvorgänge der Salze der negativen Elementgruppen mit den Halogenen, vorzugsweise der Silber- und Quecksilbersalze, aus denen wir zu diesen Vorstellungen gelangten und sie begründeten.

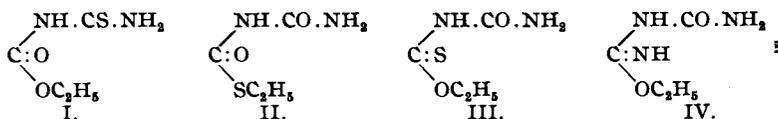
Nun werden aus dem Institut weitere Untersuchungen folgen, die sich mit Reaktionen der wasserfreien Säuren miteinander und mit den Halogenen befassen und die neue Beziehungen zu liefern versprechen. Im folgenden betrachten wir die Reaktion zwischen Rhodanwasserstoff und Cyansäure.

*) Im folgenden ist unter Carbamidsäure-rhodanid Carbamidsäure-isorhodanid zu verstehen. ¹) XXXIII. Mittel.: Ztschr. physik. Chem. (B) **34**, 432 [1936].

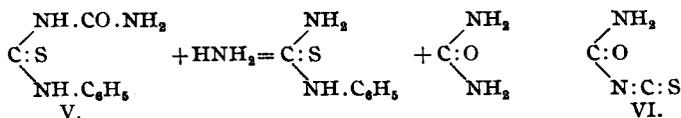
²) Birckenbach u. Goubeau, B. **67**, 1731 [1934].

Reiner Rhodanwasserstoff und reine Cyansäure reagierten nicht bei -80° , auch auffallenderweise nicht beim Anwärmen auf -15° , der Temperatur, wo die Polymerisation des Rhodanwasserstoffs schon langsam einsetzte. Erst auf Zugabe des Lösungsmittels Äther und Anwärmen auf 0° traten beide Säuren zu dem bislang unbekanntem Carbamidsäure-rhodanid in recht guter Ausbeute zusammen: $\text{HN}:\text{CO} + \text{HNCS} = \text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{NCS}$. Die neue Verbindung läßt sich aus Äther-Petroläther in farblosen, schön krystallisierenden Blättern erhalten, die, gegen Luftfeuchtigkeit gesichert, beständig sind und bei 69° unzersetzt schmelzen.

Zur Ermittlung der Struktur wurde Carbamidsäure-rhodanid mit absol. Alkohol behandelt; es entstand ein Monothio-allophansäure-ester, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, vom Schmp. $179-180^{\circ}$ (Zers.). Zwei Formen dieses Esters waren schon bekannt: das Derivat I vom Schmp. $139-140^{\circ}$ ³⁾ und das andere (II) vom Schmp. 180° ⁴⁾. Beide können für unseren Ester schon im Hinblick auf seine Entstehungsweise nicht gut in Betracht kommen; das Derivat II liefert außerdem beim Erhitzen mit Ammoniak Biuret und Mercaptan, während unser Ester diese Umwandlungsprodukte oder Thiobiuret nicht entstehen ließ sondern Harnstoff und Thioharnstoff; er lieferte ferner beim Erhitzen unter Bindungswechsel Äthylrhodanid in sehr guter Ausbeute. Alkohol. Ammoniak gab *O*-Äthyl-isobiuret $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3$ (IV), Schmp. 126° bis 127° ⁵⁾, so daß unserem Ester die Struktur III zuzuweisen ist; damit ist der letzte der drei theoretisch möglichen Monothio-allophansäure-ester bekannt geworden.



Diese Auslegung konnte noch durch die Behandlung des Carbamidsäure-rhodanids mit Anilin sichergestellt werden, das sich augenblicklich anlagert und in theoretischer Ausbeute das noch nicht bekannte 1-Phenyl-2-thio-biuret, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ (V), Schmp. 161° , lieferte ⁶⁾ ⁷⁾, welches sich durch Silbernitrat leicht zu wohlbekanntem Phenyl-biuret ⁸⁾ entschwefeln und durch konz. wäßrige Ammoniaklösung nahezu quantitativ und in dem geforderten Gewichtsverhältnis in Phenylthioharnstoff und Harnstoff spalten ließ:



³⁾ Peitzsch, B. 7, 896 [1874]; Doran, Journ. chem. Soc. London 69, 331 [1896].

⁴⁾ Peitzsch u. Salomon, Journ. prakt. Chem. [2] 7, 477 [1873]. Von uns wurde auch der Methylester, Schmp. 194° , in derselben Weise wie der Äthylester dargestellt; er unterscheidet sich von dem von Doran (Journ. chem. Soc. London 79, 910 [1901]) mit dem Schmp. 166° beschriebenen Methylester durch die Stellung des Schwefels im Molekül.

⁵⁾ Madelung u. Kern, A. 427, 24 [1922].

⁶⁾ Aus der Mutterlauge wurde beim Einengen *symm.* Diphenyl-harnstoff vom Schmp. 235° isoliert, der mit einem nach Sonn, B. 47, 2440 [1914], dargestellten Präparat identifiziert wurde.

⁷⁾ Lakra u. Dains, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2220 [1929], stellten das 1-Phenyl-4-thio-biuret dar.

⁸⁾ Schiff, A. 352, 73 [1907].

Dieses Verhalten legt die Stellung des Schwefels im 1-Phenyl-2-thio-biuret (V), im Monothio-allophansäure-ester (III) und im Carbamidsäure-rhodauid (VI) einwandfrei fest.

Es ergibt sich also, daß Rhodanwasserstoff zu Cyansäure sich ebenso verhält wie Chlorwasserstoff: dort entsteht Carbamidsäure-rhodauid, hier das Carbamidsäure-chlorid, das „Harnstoffchlorid“ von Gattermann⁹⁾.

Der Rhodanwasserstoff reagiert also hier in der Isoform nach der Formel HNCS, während Raman-Aufnahmen des reinen Rhodanwasserstoffs vorwiegend die Isoform und die seiner Ätherlösung die normale Struktur HSCN erkennen lassen, wie J. Goubeau im hiesigen Institut feststellte, mündlich mitteilte und später allgemein zur Kenntnis bringen wird. Vielleicht steht damit im Zusammenhang, daß Rhodanwasserstoff und Cyansäure nicht im freien Zustande, sondern erst in ätherischer Lösung reagierten. Daß die Addition von Rhodanwasserstoff an Cyansäure nur eine lockere ist, darauf weist auch hin, ganz abgesehen von der äußerst leichten Hydrolysierbarkeit in die beiden Säuren, daß Carbamidsäure-rhodauid zwar das wenig basische Anilin weiter anlagert, bei der Einwirkung des stark basischen Ammoniaks aber wieder zerfällt und die Ammoniumsalze der freien Säure liefert. Im übrigen erwies sich Carbamidsäure-rhodauid beständig genug, daß sein Molekulargewicht nach der ebullioskopischen Methode in Äther bestimmt werden konnte, ja sogar mit dem errechneten Werte 102; Dissoziation oder Assoziation findet also in Äther nicht statt. Man wird den Schluß ziehen, daß auch der Rhodanwasserstoff ein Gemisch von Gleichgewichtsisomeren $\text{HSCN} \rightleftharpoons \text{HNCS}$ darstellt.

Beschreibung der Versuche.

Carbamidsäure-rhodauid.

Auf etwa 18 g wasserfreie, auf -80° gekühlte Cyansäure, nach M. Linhard hergestellt¹⁰⁾, wurden etwa 15 g reiner gasförmiger Rhodanwasserstoff kondensiert, dessen nicht leichte Darstellung erst nach Beendigung weiterer Arbeiten Gegenstand eingehender Besprechung werden soll, um ungestört zu bleiben. Da eine Einwirkung auch nicht beim Anwärmen festzustellen war, wurden bei einem zweiten Versuch mit gleichen Gewichtsmengen der Säuren etwa 100 ccm sorgfältig getrockneter Äther bei -80° hinzu kondensiert, worauf die Lösung etwa 12 Stdn. bei 0° stehenblieb. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 20 g einer gelben, ätherlöslichen Krystallmasse zurück, verunreinigt durch 2 g ätherunlöslicher Polymerisationsprodukte der Rhodanwasserstoff- und Cyansäure. Der abdestillierte, farblose Äther färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam hellgelb, blieb aber völlig klar und lieferte nach dem Abkondensieren abermals etwa 3 g Carbamidsäure-rhodauid. Nunmehr war aller Rhodanwasserstoff umgesetzt, denn das Destillat wurde nicht mehr gelb, sondern schied allmählich weiße Flocken von Cyamelid ab, herrührend von der im Überschuß angewandten Cyansäure. Ausb. 23 g Carbamidsäure-rhodauid (roh) = 88% d. Th., bezogen auf angewandten Rhodanwasserstoff.

Das erhaltene Carbamidsäure-rhodauid, dessen Sublimation auch im Hochvakuum nicht gelingt, wurde in wenig Äther gelöst, die Lösung filtriert (Cyamelid) und mit Petroläther die Fällung durchgeführt. Durch Wieder-

⁹⁾ Gattermann u. Rossolyma, B. 23, 1190 [1890]; Gattermann, B. 32, 1117 [1899].

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 236, 200 [1938].

holung dieses Reinigungsverfahrens konnte reines Carbamidsäure-rhodanid in farblosen Blättern oder Nadeln erhalten werden; Schmp. 69°. Bei 105° zersetzt sich die klare Schmelze unter Trübung und Rotfärbung (Cyamelid und Rhodanwasserstoff-Polymerisationsprodukte). Schon Spuren von Feuchtigkeit bewirken augenblicklich Hydrolyse und Auftreten von Schwefelwasserstoffgeruch. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht Kohlensäure, die Lösung enthält Ammoniumrhodanid: $C_2H_2ON_2S + H_2O = NH_4SCN + CO_2$; es wurden aus 0.1640 g Carbamidsäure-rhodanid 0.1090 g Ammoniumrhodanid erhalten.

4.647 mg Sbst.: 4.025 mg CO_2 , 0.90 mg H_2O . — 3.407 mg Sbst.: 0.845 ccm N (22°, 705 mm). — 5.242 mg Sbst.: 11.630 mg $BaSO_4$. — 0.1005 g Sbst.: 0.2995 g [$AgSCN + AgNCO$]. — 0.1000 g Sbst.: 19.3 ccm $n/_{10}$ -NaOH. — 0.2219, 0.1342 g Sbst. in 33.60, 33.66 g Äther: $\Delta = 0.135^\circ$, 0.082° (ebullioskop.).



Ber. C 23.53, H 1.97, N 27.45, S 31.37, Ag 68.24, $n/_{10}$ -NaOH 19.61, Mol.-Gew. 102.09.
 Gef. „ 23.64, „ 2.16, „ 26.62, „ 30.46, „ 66.70, „ 19.13, „ 102.73, 102.1.

Thioallophansäure-äthylester

1.0 g Carbamidsäure-rhodanid wurde mit 3.0 g absol. Alkohol versetzt, wobei Abkühlung von 20° auf 10° beobachtet wurde. Nach einigen Min. setzte die Reaktion ein, die Temperatur stieg auf 70—80°, und die Mischung erstarrte zu einem steifen, gelben Krystallkuchen. Ausb. 1.09 g = 75% d. Th. — Thioallophansäure-äthylester ist bei 15° in Wasser schwer, etwas leichter in Alkohol und Aceton löslich, gibt keine Biuret-Reaktion, ist leicht löslich in 13-n. Ammoniak unter Abkühlung und daraus unverändert zurückzuerhalten. Zers.-Pkt. bei 180°.

Bei vorsichtigem Zersetzen des Esters im Stickstoffstrom bei 180—190° wurde neben Zerfallsstoffen eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch gewonnen, Sdp. 135—140°, die sich identisch mit Äthylrhodanid erwies. Ausb.: Aus 1.2 g Ester wurden 0.60 g Äthylrhodanid (roh) und 0.5 g undestillierbarer Rückstand erhalten.

Erhitzte man die Lösung des Esters in überschüss. Anilin mehrere Stdn. im siedenden Wasserbad, so wurde unter Abspaltung von Schwefel und Ammoniak *symm.* Diphenyl-harnstoff (Schmp. 235°) gebildet, ähnlich wie beim Allophansäure-äthylester¹¹⁾.

2 g Ester wurden in überschüss. 13-n. Ammoniak 15 Stdn. im siedendem Wasserbad erhitzt. Das durch Eindampfen von Ammoniak befreite farblose Reaktionsprodukt konnte mit Aceton und Äther in 0.7 g Harnstoff vom Schmp. 133° und 0.4 g Thioharnstoff vom Schmp. 174—175° zerlegt werden.

4.127 mg Sbst.: 4.975 mg CO_2 , 2.02 mg H_2O . — 3.327 mg Sbst.: 0.567 ccm N (22°, 719 mm). — 7.546 mg Sbst.: 11.43 mg $BaSO_4$.

$C_4H_8O_2N_2S$ (148). Ber. C 32.41, H 5.44, N 18.91, S 21.63.

Gef. „ 32.93, „ 5.44, „ 18.66, „ 20.81.

O-Äthyl-isobiuret.

Die Lösung von 1 g Ester in einem Überschuß alkohol. Ammoniaks wurde etwa 15 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Hierauf

¹¹⁾ Frerichs, Arch. Pharmaz. 237, 316 [1899].

wurde Luft durchgesaugt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden und der Alkohol zum größten Teil abgedunstet war. Nach längerem Stehenlassen waren 0.7 g glasklare, farblose, rechteckige Tafeln abgeschieden. Die schwefelfreie, in Äther und Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung wurde noch mehrmals aus Äther umgelöst. Schmp. 126—127°. Sie gibt eine starke rosa-violette Biuretreaktion und hat im übrigen die von Madelung (l. c.) beschriebenen Eigenschaften.

4.524 mg Sbst.: 6.230 mg CO₂, 2.87 mg H₂O. — 3.363 mg Sbst.: 10.00 ccm N (24°, 717 mm).

C₄H₉O₂N₃ (131.09). Ber. C 36.62, H 6.92, N 32.05.
Gef. „ 37.55, „ 7.09, „ 32.24.

1-Phenyl-2-thio-biuret.

14 g Carbamidsäure-rhodanid, bei —10° in 200 ccm Äther gelöst, wurden schnell unter Schütteln mit 14 g Anilin¹²⁾ versetzt. Es erfolgte sofort die Abscheidung von 22.5 g Phenyl-thiobiuret in farblosen, sandigen Krystallen, und durch Einengen wurden weitere 4 g erhalten. Ausb. 26.5 g (99% d. Th.).

Der neue Stoff ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann aus siedenden wäßrigen Lösungen in schmalen, farblosen, stark lichtbrechenden Blättern oder langen verfilzten Nadeln erhalten werden, die in Alkohol leicht, mäßig in Äther löslich sind. Intensive violette Biuretreaktion. Schmp. 161°. Konz. Ammoniak bewirkte schon in der Kälte Auflösung ohne Salzbildung, denn durch festes Ammoniumchlorid erfolgte die unveränderte Abscheidung.

0.487 g Sbst. wurden in 150 ccm siedendem Wasser gelöst und heiß mit 0.849 g Silbernitrat in wenig Wasser unter ständigem Schütteln gefällt.

Ag₂S. Ber. 0.619 g. Gef. 0.610 g.

Das nun salpetersaure Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert und eingengt. Aus der kalten Lösung erhalten 0.35 g (79% d. Th.) silberglänzende, schwefelfreie Nadeln oder Blättchen von Phenyl-biuret mit Schmp. 164—165°. Misch-Schmp. mit Phenyl-thiobiuret 128°.

4.521 mg Sbst.: 8.205 mg CO₂, 1.81 mg H₂O. — 4.043 mg Sbst.: 0.790 ccm N (22°, 723 mm). — 10.605 mg Sbst.: 13.01 mg BaSO₄.

C₈H₉ON₃S (195). Ber. C 49.23, H 4.61, N 21.54, S 16.41.
Gef. „ 49.49, „ 4.48, „ 21.51, „ 16.84.

¹²⁾ Wurde an Stelle von Anilin Ammoniak angewandt, so erhielt man auch bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit als Hauptprodukte die Ammoniumsalze des Rhodanwasserstoffs und der Cyansäure. Daneben wurde in sehr geringer Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 170—172° gefunden, die wieder fest wurde und sich bei 227° zersetzte. Auf Grund der Analyse könnte sie die Bruttoformel C₇H₁₀N₂S·CH₃COCH₃ oder C₇H₁₂N₂S·CH₃COCH₃ besitzen, und man könnte sie sich durch Kondensation von 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Thioharnstoff mit nachfolgender Anlagerung von 1 Mol. Aceton entstanden denken.

4.392 mg Sbst.: 9.115 mg CO₂, 3.17 mg H₂O. — 3.243 mg Sbst.: 0.384 ccm N (22°, 724 mm). — 12.375 mg Sbst.: 13.37 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₆ON₂S (212.2). Ber. C 56.60, H 7.60, N 13.19, S 15.17.
C₁₀H₁₈ON₂S (214.2). Ber. „ 56.07, „ 8.41, „ 13.09, „ 14.95.
Gef. „ 56.60, „ 8.02, „ 13.05, „ 14.83.

Vergl. auch Hale u. Williams, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 598 [1915].

Phenyl-thioharnstoff.

1 g Phenyl-thiobiuret wurde mit konz. Ammoniak-Lösung im Überschuß im Einschlußrohr 10 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach dem Einengen der wasserhellen Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks fielen beim Erkalten 0.7—0.8 g farblose, lange Spieße aus, die durch Umfällen aus Aceton leicht von Spuren Thiobiuret gereinigt werden konnten. Sie sind in Wasser leichter als Phenyl-thiobiuret, aber immerhin noch schwer löslich und lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 154°. Misch-Schmp. mit authentischem Phenyl-thioharnstoff 154°.

4.255 mg Sbst.: 8.570 mg CO₂, 1.98 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 0.640 ccm N (22°, 715 mm).

C₈H₈N₂S (152). Ber. C 55.21, H 5.26, N 18.42.

Gef. „ 54.93, „ 5.21, „ 18.43.

Aus der konz. wäßrigen Mutterlauge des abgeschiedenen Phenyl-thioharnstoffs wurden nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 0.3 g farblose, glasige Krystalle erhalten, die, aus Alkohol-Äther in Nadeln vom Schmp. 133° gewonnen, sich als Harnstoff zu erkennen gaben. Ausb. 90.9% d. Th.

248. Paul Pfeiffer und Winfried Christeleit: Zur Kenntnis der Komplexsalze der Alkylen-bis- α -aminosäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. Juni 1938.)

Die Kenntnis der Alkylen-bis- α -amino-säuren verdanken wir vor allem den schönen Arbeiten von N. Schlesinger¹⁾, der auch die Kupferkomplexsalze dieser Säuren beschrieben hat.

Während unserer Untersuchung²⁾ über die Kupferkomplexsalze der natürlichen α -Aminosäuren, die zu einem neuen Verfahren zur relativen Konfigurationsbestimmung dieser Verbindungen mit Hilfe des Cotton-Effektes geführt hat, haben wir uns auch die Kupfersalze der Schlesingerschen und verwandter Säuren näher angesehen. So stellten wir die noch unbekannteren Kupfersalze der inaktiven und aktiven Propylen-bis-[α -aminoisobuttersäure] dar und fanden, daß sie eine große Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen mit Wasser und Alkoholen besitzen, deren Farbe zwischen violett und blau schwankt. Das Kupfersalz der aktiven Säure zeichnet sich durch einen starken Cotton-Effekt aus.

Auf Grund der so gewonnenen Erfahrungen unterzogen wir das schon bekannte Kupfersalz der Heptamethylen-[bis- α -aminoisobuttersäure] einer erneuten Untersuchung, da es nach Schlesinger in zwei isomeren Formen, einer violetten und einer blauen, existieren soll. Unsere Resultate decken sich nicht mit denen Schlesingers. Wir können die Isomerie nicht bestätigen.

¹⁾ B. 44, 1135 [1911]; 45, 1486 [1912]; 47, 2406 [1914]; 58, 1877 [1925]; C. 1916 II, 314.

²⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Ztschr. physiol. Chem. 245, 197 [1937].