

Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen.

Von **Rudolf Andreasch**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich durch Oxydation des Sulphydan-
toïns mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure das Kaliumsalz
einer als Carbamidsulfonessigsäure bezeichneten Säure
erhalten und näher beschrieben. Die Bildung, sowie die Eigen-
schaften der Verbindung liessen vermuthen, dass man es mit
einem aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarten Körper zu
thun habe, und es gelang in der That, durch salpetrige Säure
daraus Sulfonessigsäure zu erhalten, wobei freilich das zweite
Spaltungsproduct, der Harnstoff, in Kohlensäure und Stickstoff
zerlegt wurde. Bewirkt man aber die Spaltung durch Barythydrat,
so lässt sich auch der Harnstoff leicht in theoretischer Menge
isoliren, wie folgender Versuch zeigt.

Als 6 Grm. des Kalisalzes in einem Kölbchen mit heiss ge-
sättigtem Barytwasser zum Kochen erhitzt wurden, trat nur
schwacher Geruch nach Ammoniak auf, und es schied sich alsbald
ein schweres Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskope die
für den sulfonessigsäuren Baryt charakteristischen von Carius²
beschriebenen Täfelchen zeigte. Um nur eine Basis in der
Lösung zu haben, wurde ohne Rücksicht auf die krystallinische
Ausscheidung verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschusse
zugegeben, einige Zeit in mässiger Wärme bis zur vollständigen

¹ Monatshefte für Chemie I. 978.

² Annal. Chem. Pharm. 124, 55.

Zersetzung des abgeschiedenen Barytsalzes digerirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus der verdünnten Flüssigkeit der Schwefelsäureüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser ausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde am Wasserbade eingedampft und der krystallinische, barytfreie Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben dünne Nadeln und Prismen, die, mit Salpetersäure übergossen, sofort zu den bekannten Formen des salpetersauren Harnstoffs erstarrten und auch nach dem Erhitzen im Proberröhrchen mit Kupfersulfat und Lauge die Biuretreaction gaben. Eine Stickstoffbestimmung in der umkrystallisirten Verbindung lieferte die für Harnstoff erforderlichen Zahlen, nämlich 46.29% N statt der berechneten 46.67% .

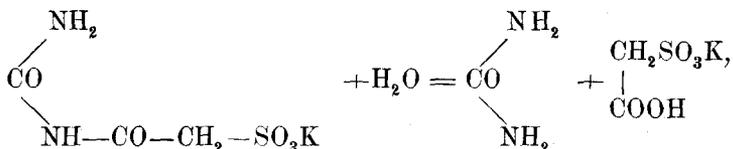
Die Gesamtmenge an Harnstoff betrug 1.3 Grm., während nach der Theorie aus 6 Grm. des Kalisalzes 1.6 Grm. erhalten werden sollten.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit starkem Alkohol gefällt. Dadurch schied sich ein krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskope oktaëdrische Krystalle bildete und leicht als saures sulfonessigsäures Kalium erkannt wurde; die Menge desselben betrug 4.4 Grm., während sich theoretisch 4.8 Grm. ergeben sollten.

0.343 Grm. der getrockneten Verbindung gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.164 Grm. K_2SO_4 , entsprechend 0.0735 Grm. K.

Gefunden	Saures, sulfonessigsäures Kalium verlangt:
21.44% K.	21.91% K.

Das carbamidsulfonessigsäure Kalium wird also durch kurzes Erwärmen mit Barythydrat unter Wasseraufnahme quantitativ in Harnstoff und saures, sulfonessigsäures Kalium zerlegt:



wodurch ein neuer Beweis für die Richtigkeit der schon früher angenommenen Constitution dieser Verbindung erbracht ist.

Das erwähnte Auftreten von sulfonessigsäurem Baryt bei obiger Zersetzung erklärt sich leicht durch das Verhalten des sauren sulfonessigsäuren Kaliums gegen Barythydrat. Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung dieses Salzes mit überschüssigem, warm gesättigtem Barytwasser, so fällt sulfonessigsäurer Baryt als krystallinisches Pulver aus, während die filtrirte und vom Barytüberschusse durch Kohlensäure befreite Lösung nach dem Einengen und Fällen mit Alkohol neutrales sulfonessigsäures Kalium ergibt, welches unter diesen Umständen wasserfrei¹ und in dünnen Täfelchen erhalten wird.

0.287 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.229 Grm. Ba SO₄.

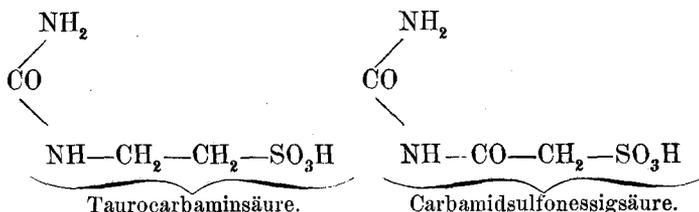
Gefunden	Berechnet für sulfonessigsäuren Baryt:
46.91% Ba	$\frac{\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Ba SO}_5 + \text{H}_2\text{O}}{46.76\% \text{ Ba.}}$

0.288 Grm. im Exsiccator getrocknetes Kalisalz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.233 Grm. K₂SO₄.

Gefunden	Berechnet für sulfonessigsäures Kalium:
36.25% K.	$\frac{\text{C}_2\text{H}_2\text{K}_2\text{SO}_5}{36.11\% \text{ K}}$

Oxydation des Diphenylhydrosulphydantoïns, Bildung von Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid.

Schon gelegentlich meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand wies ich auf den nahen Zusammenhang der von Salkowski entdeckten Taurocarbaminsäure² mit der Carbamidsulfonessigsäure hin, zu welcher erstere in derselben Beziehung steht, wie die Isäthionsäure zur Sulfonessigsäure:



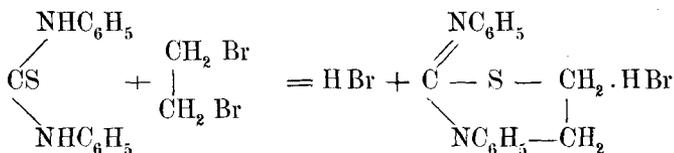
¹ Das aus Wasser krystallisirte Salz besitzt die Zusammensetzung: C₂H₂K₂SO₅+H₂O.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. VI, 744 u. 1191.

Es gelang mir jedoch nicht, das Kaliumsalz der Taurocarbaminsäure durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure in jenes der Carbamidsulfonessigsäure überzuführen.

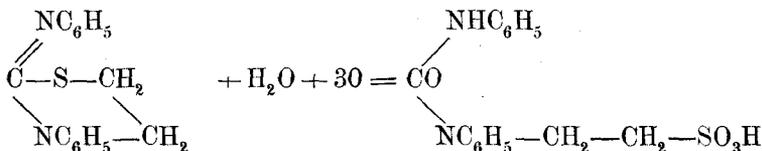
Nach dem Bekanntwerden der Versuche Fr. Carl's,¹ der aus Isäthionsäure durch Oxydation mit Chromsäure Sulfonessigsäure erhielt, versuchte ich auch dieses Oxydationsmittel, jedoch ebenfalls mit negativem Erfolge.

Es ist mir aber jetzt in anderer Weise gelungen, den experimentellen Beweis für die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen zu erbringen. Ich benützte dazu das von Will² entdeckte Diphenylhydrosulphydantoïn, das beim Erhitzen gleicher Moleküle von Sulfocarbamilid und Äthylenbromid gemäss der Gleichung:



als bromwasserstoffsäures Salz erhalten wird.

Dieser Körper musste bei der Oxydation, wenn der Process in entsprechender Weise wie beim gewöhnlichen Sulphydantoïn ablaufe, eine Diphenyltaurocarbaminsäure liefern:



Der Versuch wurde wie beim Sulphydantoïn durch Oxydiren mit chloresäurem Kalium und Salzsäure ausgeführt und dabei die theoretische Menge von Chlorat (d. i. ein Molekül auf ein Molekül des Hydrosulphydantoïns) einwirken gelassen.

Die freie Base wurde zu je 5 Grm. in eine Reihe kleiner Bechergläser vertheilt mit etwa 50 C. C. eines aus gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 63.

² daselbst XIV, 1490.

übergossen und, sobald sich Alles gelöst hatte, nach und nach 2·4 Grm. feingepulverten chlorsauren Kaliums eingetragen. Die Einwirkung erfolgt öfter von selbst oder es genügt gelindes Erwärmen. Vor dem Zugeben einer neuen Portion des Oxydationsmittels hat man Sorge zu tragen, dass sich das Gemisch genügend abgekühlt hat, weil sonst die Reaction sehr heftig und das Product durch zu weit gehende Oxydation verdorben wird. Ist die gewogene Menge von Kaliumchlorat eingetragen, so stellt man die Gläser an einen kühlen Ort, wobei sich nach einigen Stunden das Oxydationsproduct vollständig, theils in Form eines braunen, den Wänden anhängenden Harzes, theils als weisses, krystallinisches Pulver absetzt. Die salzsaure Mutterlauge wird abgossen, das Product mit Wasser gewaschen, wobei man meist ein Krystallinschwerden des braunen Harzes bemerkt, und auf einem Filter gesammelt.

Die Verarbeitung der mit den Waschwässern vereinigten Mutterlaugen wird später beschrieben werden.

Das erhaltene Rohproduct wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei man einen aus dünnen, schimmernden Blättchen bestehenden Brei erhält, den man am besten mittelst der Wasserluftpumpe trocken saugt. Die dunkelgrün gefärbten Mutterlaugen liefern bei weiterem Einengen noch ein oder zwei Krystallisationen, die minder rein sind, bis zuletzt eine dunkle, schmierige Masse in nicht unbedeutender Menge hinterbleibt.

Zur weiteren Reinigung werden die vereinten Krystallisationen mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, gut abgepresst und noch 8—10 Mal aus siedendem Alkohol oder Eisessig unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Substanz enthielt Schwefel und Stickstoff, war aber frei von Kalium und Chlor; zur Analyse wurde sie zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

- I. 0·260 Grm. Substanz gaben im Bajonnetrohr mit chromsaurem Blei verbrannt 0·566 Grm. CO₂ und 0·112 Grm. H₂O.
- II. 0·245 Grm. Substanz, im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0·533 Grm. CO₂ und 0·110 Grm H₂O.
- III. 0·2987 Grm. Substanz gaben 24 C. C. N bei 15° und 725·7^{mm} b.
- IV. 0·209 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·1647 Grm. Ba SO₄.

V. 0·2435 Grm. Substanz gaben im Schiffchen mit $K_2Cr_2O_7$ überschichtet und verbrannt 0·5265 Grm. CO_2 und 0·104 Grm. H_2O .

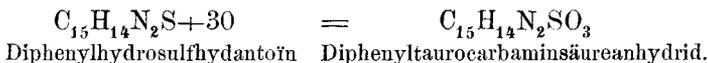
Oder in Percente umgerechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
C	59·37	59·33	—	—	59·22	59·31
H	4·79	4·99	—	—	4·75	4·84
N	—	—	9·13	—	—	9·13
S	—	—	—	10·82	—	10·82

Die Zahlen führen zur Formel $C_{15}H_{14}N_2SO_3$, welche verlangt:

	Berechnet		Gefundenes Mittel
C_{15}	180	59·60	59·31
H_{14}	14	4·64	4·84
N_2	28	9·27	9·13
S	32	10·60	10·82
O_3	48	15·89	15·90
	302	100·00	100·00

Eine solche Zusammensetzung kommt einem Körper zu, der um ein Molekül Wasser weniger enthält, als die erwartete Diphenyltaurocarbaminsäure und also als deren Anhydrid zu bezeichnen ist. Seine Bildung erfolgt gemäss der Gleichung:



Die Ausbeute an reiner Substanz wurde durch das häufige Umkrystallisiren allerdings ziemlich verringert, doch erhielt ich aus 80 Grm. Diphenylhydrothiohydantoin etwa 22 Grm. nahezu farblosen Productes.

Eigenschaften. Das Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid ist in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich, ziemlich leicht wird es von siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem es beim raschen Erkalten in dünnen, schimmernden Blättchen, bei langsamem Abkühlen aber in farblosen, stark glänzenden Nadelchen, die mitunter zu lockeren Büscheln vereinigt sind, anschießt. Eisessig löst die Substanz schon in der Kälte reichlich, noch leichter beim Erhitzen. Der Körper schmilzt bei 186—187° C. unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefeliger Säure und anilinartig riechenden Dämpfen.

Einwirkung von Barythydrat auf das Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid.

Um Spaltungsproducte zu erhalten, wurde die Einwirkung von Barythydrat im geschlossenen Rohr bei 120° versucht, später zeigte sich jedoch, dass dies gar nicht nothwendig ist, indem durch Barytwasser schon beim gelinden Sieden, selbst schon bei längerem Digeriren am Wasserbade Spaltung erfolgt. Nach einiger Zeit sind die Nadeln des Anhydrides verschwunden und im Kolben hat sich kohlsaurer Baryt abgeschieden, dem nur eine geringe Menge organischer Substanz beigemischt war. Nachdem aus dem alkalisch reagirenden Filtrate der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt war, wurde die noch barythältige Flüssigkeit am Wasserbade eingeeengt, wonach sie beim Erkalten oft bis auf den letzten Tropfen zu dünnen Blättchen eines Barytsalzes erstarrte. Beim Wiederauflösen machte sich häufig eine milchige Trübung bemerkbar, die aber bei weiterem Erhitzen der Lösung unter Auftreten von Anilingeruch verschwand. Dieser Befund, zusammengehalten mit der Möglichkeit, dass bei der Zersetzung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides leicht Anilin als eines der Spaltungsproducte auftreten konnte, bewog mich, bei weiteren Versuchen von vornherein darauf Rücksicht zu nehmen. Dazu wurde eine neue Partie des Anhydrides mit Barytwasser zerlegt und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Baryumcarbonates mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Abdestilliren ein röthlich gelbes Öl, das sowohl den Geruch des Anilins wie dessen charakteristische Reactionen mit Chlorkalk und Kaliumbichromat zeigte und auch die Isonitrilreaction gab, somit zweifelsohne Anilin war.

Das erwähnte, neben Anilin gebildete Barytsalz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in dünnen, glänzenden Schüppchen erhalten, die über Schwefelsäure Wasser abgaben und trüb wurden.

Analysen. Dieselben mit bei 100° C getrockneter Substanz ausgeführt, ergaben:

I. 0.214 Grm. Substanz lieferten, mit H_2SO_4 abgeraucht 0.093 Grm. $Ba SO_4$.

- II. 0·246 Grm. der Verbindung gaben im Schiffchen verbrannt 0·3235 Grm. CO_2 und 0·088 Grm. H_2O .
 III. 0·2375 Grm. Substanz gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen und mit Ba Cl_2 gefällt 0·1952 Grm. Ba SO_4 .
 IV. 0·2575 Grm. Substanz lieferten 11·5 C. C. Stickstoff bei 14·5° C. und 723^{mm} b.
 V. 0·271 Grm. der Verbindung gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·116 Grm. Ba SO_4 .

Oder in Percente umgerechnet:

	I	II	III	IV	V	Mittel.
C.....	—	35·86	—	—	—	35·86
H.....	—	3·97	—	—	—	3·97
N.....	—	—	—	5·07	—	5·07
S.....	—	—	11·34	—	—	11·34
Ba.....	25·55	—	—	—	25·17	25·36

Diese Zahlen führen zu der Formel eines phenylamidoisäthionsauren Baryums: $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2 \text{Ba}$, welche verlangt:

	Berechnet:		Gefundenes Mittel:
C_{16}	192	35·75	35·86
H_{20}	20	3·72	3·97
N_2	28	5·21	5·07
S_2	64	11·92	11·34
O_6	96	17·88	18·40
Ba.....	137	25·51	25·36
Mol. =	537	100·00	100·00

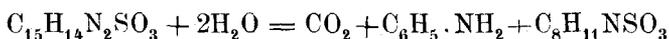
Zu den Wasserbestimmungen ist die Substanz im lufttrockenen Zustande verwendet worden.

- I. 0·350 Grm. verloren im Trockenschranke bei 110 0·0325 Grm. H_2O .
 II. 0·520 Grm. verloren 0·0465 Grm. H_2O .
 III. 0·284 Grm. verloren 0·0255 Grm. H_2O .

Im krystallisirten Zustande enthält mithin das phenylamidoisäthionsaure Baryum 3 Moleküle Wasser, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Gefunden:			Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2 \text{Ba}$ + $3\text{H}_2\text{O}$:
I.	II.	III.	
9·28	8·94	8·98	9·17% H_2O .

Es haben sich also bei der Zerlegung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides durch Barythydrat Kohlensäure, Anilin und Phenylamidoisäthionsäure als Spaltungsproducte ergeben und der Process lässt sich durch folgende Gleichung:



ausdrücken.

Die Spaltung verläuft vollständig analog der von Salkowski¹ an der gewöhnlichen Taurocarbaminsäure unter Einwirkung von heiss gesättigtem Barytwasser bei 130—140° C. beobachteten, wobei Kohlensäure, Ammoniak und Taurin auftreten:

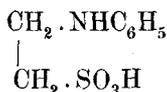


Eigenschaften des phenylamidoisäthionsauren Baryum s. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in dünnen, zu warzenartigen Drusen vereinigten Blättchen, die in reinem Zustande vollkommen weiss sind, meist aber eine schwach gelblich-graue Farbe besitzen. Verdünnter Alkohol löst das Salz in der Wärme ziemlich leicht, dagegen wird es aus concentrirter wässriger Lösung durch absoluten Alkohol in Blättchen gefällt. Mit den gewöhnlichen Metallsalzen gibt es keine Niederschläge, es scheinen demnach die meisten anderen Salze leicht löslich zu sein. Mit Silbernitrat tritt nach einigem Stehen Reduction unter Abscheidung von pulverförmigem Silber ein. Im Röhrchen erhitzt, verknistern die Krystalle; später findet unter Entwicklung von Anilingeruch Verkohlung statt, ohne dass die Substanz vorher schmelzen würde.

Versetzt man das Barytsalz mit der äquivalenten Menge von schwefelsaurem Kalium, filtrirt das Baryumsulfat ab und verdampft das Filtrat am Wasserbade, so erhält man das Kaliumsalz der Phenylamidoisäthionsäure in Gestalt dünner, lebhaft glänzender Schüppchen, die meist ebenfalls zu kleinen Warzen oder Drusen angeordnet und in Wasser sehr leicht löslich sind.

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 745.

Phenylamidoisäthionsäure oder Phenyltaurin



Die freie Phenylamidoisäthionsäure oder das Phenyltaurin, wie man die Substanz auch nennen kann, erhält man leicht durch Zersetzen des Barytsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Einengen des Filtrates, wobei dieses beim Erkalten zu einem dünnen Brei von Krystallfittern erstarrt, die, abgepresst und getrocknet, farblose, stark silberglänzende Blättchen darstellen.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme erfolgte.

- I. 0·25325 Grm. Substanz gaben im Schiffchen mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4435 Grm. CO₂ und 0·1285 Grm. H₂O.
 II. 0·290 Grm. Substanz lieferten 19·3 C. C. Stickstoff bei 15° C und 720·4^{mm} b.

Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

	Gefunden:		Berechnet für C ₈ H ₁₁ NSO ₃ :
	I.	II.	
C	47·76	—	47·76
H	5·64	—	5·47
N	—	6·98	6·97

Eigenschaften. Die Phenylamidoisäthionsäure löst sich mit stark saurer Reaction in Wasser und ist auch im Stande kohlen-saure Salze zu zerlegen, verhält sich also wie eine ausgesprochene Säure, was den indifferenten Eigenschaften des gewöhnlichen Taurins gegenüber hervorgehoben zu werden verdient. In Alkohol und Äther ist das Phenyltaurin unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 260° C. Am Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Braunfärbung und hinterlässt eine glänzende, etwas schwer verbrennliche Kohle.

Die Phenylamidoisäthionsäure lässt sich auch in beträchtlicher Menge aus den früher erwähnten, von der Oxydation des Diphenylhydrosulphydantoin's herrührenden, salzsauren Flüssigkeiten gewinnen. Dieselben wurden zunächst zur Entfernung der

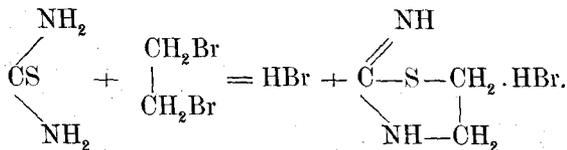
Salzsäure und Abscheidung des Chlorkaliums eingeengt, worauf die restirenden Mutterlaugen blumenkohllartige Krystallaggregate absetzten, die abgesaugt und mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt wurden. Da aber auf diesem Wege kein farbloses Product zu erhalten war und ich anderseits die Vermuthung hatte, dass diese stark sauer reagirenden Krystalle nur verunreinigtes Phenyltaurin seien, so stellte ich durch Übersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure das Barytsalz dar, welches sich leicht rein erhalten liess, da mit dem kohlensauren Baryt zugleich schmierige Verunreinigungen gefällt wurden. Dasselbe krystallisirte in eben den Schüppchen, wie das früher beschriebene Salz und gab auch bei der Analyse auf phenylamidoisäthion-saures Baryum stimmende Zahlen. (Analyse IV und V der obigen Zusammenstellung sind mit einem solchen Präparate ausgeführt.)

Es wird also bei der Bildung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides durch Oxydation des Diphenylhydrosulphydantoin's stets ein Theil des ersteren weiter zersetzt und findet sich dann in den Mutterlaugen als Phenyltaurin vor.

Bildung und Oxydation des Imidocarbaminthiosäure-äthylenesters.

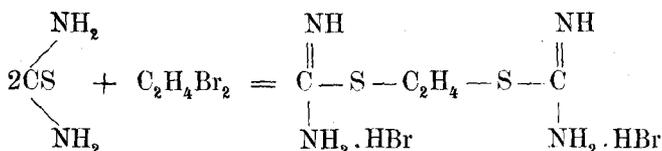
Die vorstehenden Resultate liessen es wünschenswerth erscheinen, die Oxydation auch auf das nicht substituirte Hydrosulphydantoin auszudehnen, wobei sich die Bildung von Taurocarbaminsäure und Taurin erwarten liess.

Das bisher noch unbekanntes Hydrosulphydantoin wurde, analog der Bildung der diphenylirten Verbindung, durch Einwirkung von Äthylenbromid auf gewöhnlichen Thioharnstoff nach der Gleichung:



darzustellen versucht. Erhitzt man beide Körper im molecularen Verhältnisse, so bemerkt man gar keine Entwicklung vom Bromwasserstoff und es bleibt immer ein Theil des Äthylenbromides

unverbunden. Auch bei verschieden abgeänderten Versuchsbedingungen wollte es nicht gelingen, eine Reaction im Sinne obiger Gleichung zu erzielen; stets wirkte das Äthylenbromid auf den Thioharnstoff in der Weise ein, dass zwei Moleküle des letzteren sich mit einem Molekül des Bromides zu dem Bromhydrat einer Base verbanden, welche als der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure anzusprechen ist:



Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man feingepulverten Thioharnstoff mit Alkohol und etwas mehr Äthylenbromid, als obiger Gleichung entspricht, einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Sobald eine herausgenommene Probe, mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, nicht mehr geschwärzt wird, ist die Reaction beendet. Man erhält ein weisses, schweres Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim langsamen Erkalten schiessen grosse, oft 3—4 Cm. lange und 1 Cm. breite, weisse Prismen von meist treppenartigem Aufbau an, die in ihrem äusseren Habitus denen des Sulfoharnstoffs sehr ähnlich sehen. Mitunter werden auch besser ausgebildete, dünne, vierseitige Nadeln erhalten, die zu Sternen oder lockeren Drusen verwachsen sind und sich durch grosses Lichtbrechungsvermögen auszeichnen.

Die Verbindung ist in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, weniger in Weingeist löslich. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz unter Braunfärbung und entwickelt Dämpfe von furchtbar lauchartigem Geruche.

Analysen.

0·261 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·3553 Grm. BaSO₄, 0·2726 Grm. Ag Br und 0·008 Grm. Ag.

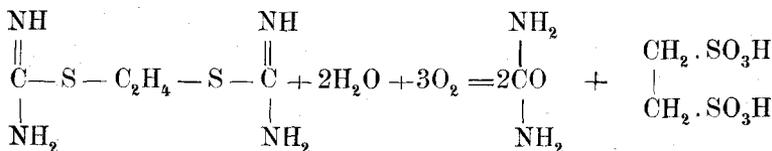
Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₁₂ N ₄ S ₂ Br ₂
S 18·70%	18·82%
Br 46·74%	47·06%

Eigenschaften. Mit Silbernitrat gibt die wässrige Lösung einen Niederschlag von Bromsilber. Versetzt man eine concentrirte Lösung mit Lauge, so scheidet sich nach einiger Zeit ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der wahrscheinlich die freie Basis darstellt, aber nicht weiter untersucht wurde. Zugleich tritt intensiver Mercaptangeruch auf, es scheint sich also unsere Basis wie die von Bernthsen und Klinger¹ dargestellten Verbindungen zu verhalten, indem sie beim Abscheiden aus ihren Salzen theilweise in Dicyandiamid und Äthylenmercaptan zerfällt. Digerirt man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit überschüssigem Chlorsilber, so wird alles Brom gegen Chlor ausgetauscht und man erhält beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade das entsprechende Chlorhydrat in Gestalt kugelförmiger Drusen, die sich aus feinen Nadelchen zusammensetzen. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich als das bromwasserstoffsäure; zur Analyse wurde es bei 100° C. getrocknet.

0·2765 Grm. Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0·2955 Grm. AgCl und 0·0062 Grm. Ag, entsprechend 0·0791 Grm. Cl.

Gefunden:	Berechnet für C ₄ H ₁₂ N ₄ S ₂ Cl ₂ :
28·61% Cl.	28·29% Cl.

Auch der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure wurde der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure unterworfen und dabei die Menge des Chlorates so berechnet, dass beide Schwefelatome der Verbindung in Sulfongruppen übergeführt werden konnten; denn es liess sich dabei schon von vorneherein die Bildung von Harnstoff- und Äthyendisulfonsäure erwarten:



Zur Oxydation eignet sich zweckmässiger das Chlorhydrat, aber auch das bromwasserstoffsäure Salz lässt sich verwenden, nur muss man dann die Menge des Chlorats soweit vermehren, dass das frei werdende Chlor auch zur Deplacirung des Broms hinreicht. Die Oxydation wurde in ganz gleicher Weise, wie in

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 492 u. 12, 574.

den früheren Versuchen vorgenommen; wendet man das Bromhydrat an, so entweichen stets Bromdämpfe und die Flüssigkeit färbt sich von ausgeschiedenem Brom gelb. Als sie zuletzt farblos geworden und alles Kaliumchlorat eingetragen war, wurde am Wasserbade zur Trockne verdampft, um den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure zu entfernen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge genau neutralisirt und nach dem neuerlichen Verdampfen mit absolutem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess beim Verdunsten farblose Nadeln von Harnstoff. (Gefunden 46.55% N, berechnet 46.67% N.) Der in Alkohol unlösliche Rückstand musste neben Chlorkalium das Kaliumsalz der zu erwartenden Äthylendisulfonsäure enthalten, unter dem Mikroskope zeigten sich neben Würfeln von Chlorkalium dünne Nadeln und Prismen. Durch fractionirte Krystallisation konnte eine Trennung beider Salze nicht bewerkstelligt werden; ich versuchte daher die Abscheidung des Chlorkaliums dadurch zu bewirken, dass ich dasselbe in ein in Alkohol lösliches Salz verwandelte, welches sich alsdann von dem darin unlöslichen äthylendisulfonsauren Kalium trennen lassen musste. Die Lösung obigen Salzgemisches wurde desshalb mit essigsaurem Silber versetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt und der Rest des Silbers durch Schwefelwasserstoff entfernt. Der nach dem Eindampfen bleibende Rückstand konnte neben dem Salze der Äthylendisulfonsäure nur mehr Kaliumacetat enthalten; er wurde in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in starkem Alkohol fliessen gelassen, wodurch eine voluminöse, bald krystallinisch werdende Fällung entstand, die abfiltrirt, im Vacuum getrocknet und analysirt wurde

0.340 Grm. Substanz hinterliessen mit Schwefelsäure abgedampft 0.196 Grm. K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für äthylendisulfonsaures Kalium
$28.90\% \text{ K}$	$C_2H_4K_2S_2O_6$ ¹
	$29.32\% \text{ K}$

¹ Husemann (Annal. Chem. Pharm. 126, 274), der das Kaliumsalz der Äthylendisulfonsäure näher beschrieb, erhielt, wie ich, nur wasserfreies Salz, während J. Guareschi (Berliner Ber. 12, 682) dasselbe in einer kurzen Zusammenstellung als mit 2 Molekülen Wasser krystallisirend angibt.

Ein anderer Theil des gefällten Kaliumsalzes wurde aus Wasser umkrystallisirt und bildete darnach dicke, farblose, vierseitige Nadeln.

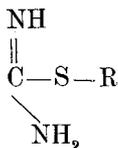
0·286 Grm. gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·185 Grm. K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet
29·00	29·32

Es wurden demnach bei der Oxydation des Äthylenesters der Imidocarbaminthiosäure in der That die erwarteten Producte: Äthylen disulfonsäure und Harnstoff gebildet.

Allgemeine Bemerkungen über die Bildung und Zersetzung der sich von der Imidocarbaminthiosäure ableitenden Basen.

Wie durch die Versuche von Bernthsen und Klinger¹ und später durch Will² und Rathke³ nachgewiesen wurde, werden bei Einwirkung von Alkylhaloiden auf Thioharnstoffe Salze eigenthümlicher Basen gebildet, in welchen das eingeführte Alkyl mit dem Schwefel verbunden ist und denen daher die allgemeine Formel:



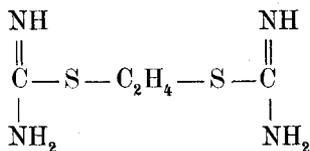
zukommt, wonach sie gemäss der neueren von Bernthsen⁴ vorgeschlagenen Nomenclatur als Ester der hypothetischen Imidocarbaminthiosäure zu bezeichnen sind. Bei der Einwirkung von Alkylenhaloiden (Äthylenbromid) auf Thioharnstoffe sind jedoch zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder verankert das Alkyl zwei Moleküle Thioharnstoff und es wird ein eigentlicher Ester der Imidocarbaminthiosäure gebildet, wie dies in dem vorbeschriebenen Versuche der Fall ist:

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 492 u. 12, 574.

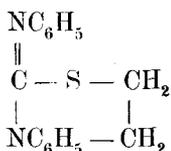
² Daselbst 14, 1489.

³ Daselbst 14, 1774.

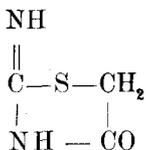
⁴ Annal. Chem. Pharm. 211, 85.



oder es wirken beide Substanzen zu gleichen Molekülen auf einander ein, indem einerseits eine Bindung des Alkylens mit dem Schwefel, andererseits aber unter Abspaltung von Halogenwasserstoff mit der Amidogruppe eintritt, wodurch es zur Bildung von Basen kommt, für welche das Diphenylhydrosulphydantoïn Will's den Typus abgibt:



In ganz ähnlicher Weise wie in dem letzteren Falle verläuft die Einwirkung der Halogenfettsäuren (Chloressigsäure) auf Thioharnstoffe, wobei unter Abspaltung von Wasser ebenfalls eine Bindung des eintretenden Säurerestes mit der Amidogruppe stattfindet und Körper entstehen, welche man hergebrachter Weise als Sulphydantoïne bezeichnet:

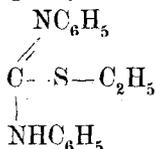


Alle diese so nahestehenden Verbindungen, welche mehr oder weniger ausgesprochenes Basen sind, zeigen in ihren Umsetzungen ein ganz analoges Verhalten. Zunächst zerfallen sie beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien, in manchen Fällen auch schon dann, wenn man sie aus ihren Salzen frei zu machen sucht, in gewöhnliches oder ein substituirtes Cyanamid, das dann weiter in Dicyandiamid oder in einen Harnstoff übergehen kann und je nach ihrer Natur, in ein Mercaptan oder wie die Sulphydantoïne in eine Thiosäure. Die schon citirten Untersuchungen von

Bernthsen und Will, sowie die von mir¹ am Sulphydantoïn und Nitrosulhydatoïn und von Liebermann und Lange² am Diphenylsulhydatoïn beobachteten Spaltungen geben hierfür Beispiele ab. Diese Reaction war auch der Grund, ihnen die oben beigelegte Constitution zu geben.

Diese Körper scheinen sich aber auch umgekehrt unter passenden Versuchsbedingungen aus ihren Spaltungsproducten synthetisch aufbauen zu lassen. Mindestens wurde dies von mir für das gewöhnliche,³ das Allyl- und Phenylsulhydatoïn⁴ gezeigt und ich habe gelegentlich darauf hingewiesen,⁵ dass diese Reaction eine allgemeine sei, was auch Will⁶ bestätigte, indem es ihm gelang, aus Äthylmercaptan und Carbodiphenylimid den Äthylenester der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure zu regeneriren; auch in der Tolyldreihe ergaben sich ihm gleiche Resultate.

Ganz analog der Zersetzung unserer Basen in Cyanamid und Mercaptan, resp. Thiosäure verläuft deren Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Auch hier tritt eine Spaltung des Moleküles im gleichen Sinne ein, nur dass der Schwefel nicht in Form der SH-Gruppe, sondern, durch das Oxydationsmittel oxydirt, als Sulfongruppe auftritt, während das Cyanamid unter Wasseraufnahme in Harnstoff übergeht. So zerfällt der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure, wie früher gezeigt wurde, glatt in Äthylendisulfonsäure und Harnstoff. Dass der Verlauf des Processes auch bei den einfacheren Alkylestern der Imidocarbaminthiosäure derselbe ist, schliesse ich aus einer kurzen Mittheilung Rathke's,⁷ der bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf den Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester:



¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 1385, u. Monatshefte für Chemie I. 163.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 595 u. 1588.

³ Monatshefte für Chemie I, 442.

⁴ Dasselbst II, 775,

⁵ Dasselbst I, 445.

⁶ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 1308 u. 1312.

⁷ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 1778.

neben einem chlor- oder bromhaltigen, nicht weiter untersuchten Körper, der seine Entstehung wahrscheinlich einer weitergehenden Einwirkung des Hagloens auf primär gebildeten Diphenylharnstoff verdankt, das Auftreten von Äthylsulfonsäure beobachtete.

Unwesentlich modificirt ist das Resultat der Oxydation bei den Hydrosulfhydanthoïnen und Sulfhydanthoïnen, bei welchen, wie schon früher betont, der mit dem Schwefel verbundene Kohlenwasserstoff oder Säurerest zugleich mit der Amidgruppe des Thioharnstoffes in Bindung steht. Hier tritt keine vollständige Spaltung des Moleküles ein, sondern die gebildete Sulfonsäure bleibt mit dem Harnstoff verbunden und es resultiren eigenthümliche, gepaarte Sulfonsäuren, für welche die Taurocarbaminsäure und die Carbamidulfonessigsäure als Typen zu betrachten sind. Die letzteren werden dann durch Einwirkung von Basen entweder vollständig, wie die Carbamidulfonessigsäure, in ihre Componenten, Harnstoff und Sulfonsäure, gespalten, oder es tritt nur ein Theil des Harnstoffes als Kohlensäure und Ammoniak (resp. Amin) aus und es wird Taurin oder ein Abkömmling desselben gebildet.
