

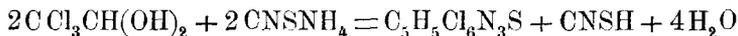
Über die Einwirkung der Aldehyde auf Rhodan- ammonium.

Von **Leon Brodsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1887.)

Im 18. Bande des Journ. f. prakt. Chem., Jahrg. 1878, haben M. Nencki und F. Schaffer mitgetheilt, dass, wenn Chloralhydrat mit getrocknetem und gepulvertem Rhodanammonium bis zur völligen Verflüssigung erhitzt wird, die beiden Substanzen unter Bildung eines neuen Productes aufeinander einwirken.

Die Analyse des in weissen Nadeln krystallisirenden Productes ergab die empirische Formel $C_5H_5Cl_6N_3S$ und seine Bildung aus Chloraldehyd und Rhodanammonium wurde von den genannten Autoren nach folgender Gleichung formulirt:



Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heissem Alkohol. In wässrigen Alkalien und Mineralsäuren ebenfalls unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelindem Erwärmen auf, wobei aber Chloral entweicht. In Lösung bleibt Ammoniak an Schwefelsäure gebunden. Auch durch Erwärmen mit Kali oder Natronlauge wird diese Substanz unter völliger Zersetzung gelöst. Trocken erhitzt schmilzt der Körper nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung bei etwa 180°. Durch Metalloxyde, Jod und andere Entschwefelungsagentien lässt sich diesem Körper der Schwefel nicht entziehen. Eine bestimmte Constitutionsformel haben Nencki und Schaffer für diese Substanz nicht aufgestellt. Es bedurfte dazu weiterer Untersuchungen, namentlich waren Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde beim trockenen Erhitzen mit Rhodanammonium wünschenswerth. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nencki habe ich das Verhalten des

Valeraldehyds, des Önanthols, des Benzaldehyds und des Zimmtaldehyds beim Erhitzen mit Rhodanammonium untersucht, jedoch nur mit Benzaldehyd eine Verbindung erhalten, die zur näheren Untersuchung einladend war. Ich will daher zunächst den Verlauf der Reaction, sowie die Eigenschaften des dabei entstehenden neuen Productes beschreiben:

Man erlangt die beste Ausbeute, wenn Benzaldehyd und trockenes, fein gepulvertes Rhodanammonium im Verhältniss von 7:10 erhitzt werden. Sie beträgt etwa 12—13% des verwendeten Aldehyds. Beim Erhitzen auf dem Sandbade auf 160° (Rhodanammonium schmilzt dabei schon bei 135°) bei fortwährendem Umrühren und möglichst genauem Innehalten der Temperatur entsteht unter theilweisem Vermischen beider Schichten ein gelber Körper. Die Temperatur darf nicht 165° übersteigen und nicht unter 137° sinken. Über 165° (bei 180°) bilden sich schmierige Producte. Unter 137° findet keine Einwirkung statt. Das Erhitzen dauert bei Anwendung von 70 Grm. Benzaldehyd eine bis anderthalb Stunden; zum völligen Verschwinden lassen sich die Schichten nicht bringen, es bleibt viel Benzaldehyd und Rhodanammonium unverändert. Die Ausscheidung der Körper findet nur allmählig statt. Die Reaction ist schneller zu Ende, wenn man einen grösseren Kolben nimmt, wodurch die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine grössere ist. Während der Reaction entweichen Wasserdampf und etwas Ammoniak. Die noch flüssige Schmelze wird in das 20fache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sie erstarrt. Die fest gewordene Masse wird einigemal mit frischem Wasser stehen gelassen, das Wasser abgegossen und zur Befreiung von überschüssigem Benzaldehyd mit sehr wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Masse zu einem, von harzigen Beimengungen fast freien Krystallbrei zerfällt. Die Krystallmasse wird aus 70% Alkohol zweimal umkrystallisirt und ist dann vollständig rein. Der Verlust an Substanz ist beim Umkrystallisiren sehr gering.

Der Körper, den ich aus weiter unten anzuführenden Gründen Benzylidenthioibiuret nennen werde, ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter löslich in kochendem Alkohol. Die Lösung erfolgt nur äusserst langsam. Durch verdünnte wässrige Alkalien und Barythydrat

wird er gelöst, aus der Lösung aber durch alle Säuren, selbst CO_2 , unverändert abgeschieden. Kohlensaure Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich der Körper unverändert aus. Concentrirtes Ammoniak löst ihn ziemlich leicht unter geringer Zersetzung; beim Verdunsten des Ammoniaks krystallisirt der grösste Theil der Substanz ebenfalls unverändert aus. Durch concentrirte Alkalien und Barytwasser (25—50%) wird der Körper gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen auf; beim Vermischen mit Wasser scheidet er sich unverändert aus. Verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure lösen ihn schon in der Kälte unter starker Entwicklung rother Dämpfe auf, wobei aber kein Nitroproduct erhältlich war. An Metalloxyde gibt er den Schwefel nicht ab, sondern bildet mit ihnen Salze.

Der Körper zeigt unter dem Mikroskop dicke Prismen, sehr oft büschelförmig gruppirt. Er schmilzt bei 237° , zersetzt sich aber sofort unter Entwicklung von Gasen. Er enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroskopisch. An der Luft getrocknet, verliert er beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht. Die zu Analysen verwendete Substanz wurde bei 110° im Luftbad getrocknet und ergab folgende Zahlen:

- 0·2512 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4483 Grm. CO_2 und 0·1030 H_2O oder 48·68% C. und 4·57% H;
- 0·3108 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·5503 Grm. CO_2 und 0·1232 Grm. H_2O oder 48·3% C. und 4·47% H;
- 0·2447 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 43·7 CCm. Gas bei 712·0 Druck und $18\cdot0^\circ$ T oder 19·2% N;
- 0·2746 Grm. Substanz in zugeschmolzenem Rohr auf 280° erhitzt bis kein Druck mehr vorhanden war, gaben 0·5783 Grm. BaSO_4 oder 28·87% S.

Die Zusammenstellung der analytischen Data ergibt daher die empirische Formel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$.

	Gefunden	Theorie
C ₉	48·68 und 48·3 ⁰ / ₁₀	48·43 ⁰ / ₁₀
H ₉	4·57 4·47 ⁰ / ₁₀	4·04 ⁰ / ₁₀
N ₃	19·2 ⁰ / ₁₀	18·93 ⁰ / ₁₀
S ₂	28·87 ⁰ / ₁₀	28·70 ⁰ / ₁₀

Obgleich das neue Product eine neutrale Verbindung ist und eine alkoholische Lösung Lakmuspapier nicht röthet, so geben doch die Lösungen der Substanz mit schweren Metallen Salze.

Die Salze der Schwermetalle werden erhalten durch Kochen der Hydroxyde mit einer alkoholischen Lösung der Substanz oder direct durch Fällen der Letzteren mit alkoholischen Lösungen der Metallsalze. In diesen beiden letzten Fällen werden aber Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung erhalten, was seinen Grund darin hat, dass die Substanz fähig ist, zwei Reihen von Salzen zu geben, worin ein oder zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzt werden können. Es gelang mir, reines Silber-salz darzustellen, indem ich eine verdünnte, kochend heisse Lösung der Substanz in überschüssige ebensolche Lösung von Silbernitrat hineingoss. Die Letztere muss etwas freie Salpetersäure enthalten.

Dieses Salz fällt aus der Lösung als ein weisser amorpher Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und am Licht schwach gelblich wird, ohne jedoch seine Zusammensetzung merklich zu verändern. Das Salz ist in Säuren und Ammoniak unlöslich, leicht löslich dagegen in Cyankali, woraus es durch verdünnte Schwefelsäure ganz rein und unverändert abgeschieden wird. Die letzte Eigenschaft kann sogar zu seiner Reinigung und zur Entfernung etwa überschüssigen freien Benzylidenthio-biurets dienen, das in Cyankali ganz unlöslich ist. Über 115° erhitzt, zersetzt sich das Salz augenblicklich unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, welches beim stärkeren Erhitzen beim Luftzutritt ganz reines Silber hinterlässt. Das zur Analyse verwendete Salz wurde lange Zeit mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei etwa 50° C. getrocknet. Das Waschen musste mittelst der Luftpumpe bewirkt werden, da sich das Salz viel schwerer als Eisenoxydhydrat auswaschen lässt.

0·2185 Grm. des Silbersalzes, mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·1958 Grm. CO_2 und 0·034 Grm. H_2O oder 24·44% C und 1·91% H;

0·1482 Grm. Substanz hinterlassen beim Glühen 0·0734 Grm. Silber oder 49·53%;

0·2184 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 19·2 Ccm. Gas bei 715 Druck und 32° T. oder 9·15% N.

Daraus lässt sich die empirische Formel des Silbersalzes ableiten:

Theorie	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Ag}_2\text{N}_3\text{S}_2$
C_9 24·71%	24·44%
H_7 1·60%	1·91%
Ag_2 49·43%	49·52%
N_3 9·61%	9·15%
S 14·64%	—

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit einer alkoholischen Lösung des Benzylidenthioibiurets entstehen je nach der Menge der angewendeten Reagentien, unter sonst gleichen Umständen, verschieden gefärbte Niederschläge (gelb bis dunkelgrün), jedoch von keiner constanten Zusammensetzung.

Das Bleisalz wurde erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen des Benzylidenthioibiurets und Bleiacetat. Es ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher, in überschüssigem Bleiacetat löslicher Niederschlag, der durch Wasser, Kohlensäure und Essigsäure leicht zersetzt wird. Nach langem Auswaschen mit Wasser enthielt das Salz nur 5·43% Pb. Unter dem Mikroskop erscheint das Product ganz homogen und amorph.

Die Diacetylverbindung. Wird der Körper $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde gekocht, so löst er sich allmählig in dem Anhydrid mit schwach röthlicher Farbe auf. Man versetzt zweckmässig hierauf die erkaltete Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und sodann mit viel Wasser, wobei das entstandene Product als ein gelblicher Niederschlag abgeschieden wird. Man lässt absetzen, filtrirt und krystallisirt den Nieder-

schlag aus heissem Alkohol um, woraus beim Erkalten die Acetylverbindung mit etwas unverändertem Benzylidenthioibiuret krystallisirt. Man trennt die beiden Verbindungen durch Äther, worin das Benzylidenthioibiuret nur wenig, die Acetylverbindung hingegen leicht löslich ist.

Die Diacetylverbindung krystallisirt in gelben, dicken, mikroskopischen, stark glänzenden Tafeln, die in Wasser und Chloroform unlöslich, in Äther und heissem Wasser leicht löslich sind; weniger leicht in kaltem Alkohol. Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol wird zum Theil das Benzylidenthioibiuret regenerirt; viel rascher geschieht dies durch Ammoniak. Sie gibt mit AgNO_3 einen gelben, mit CuCl_2 einen braunen Niederschlag. Sie schmilzt bei 189° zu einer klaren gelbrothen Flüssigkeit, die sich aber gleich weiter zersetzt.

Der Körper enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroscopisch. Die Substanz wurde bei 110° im Luftbade getrocknet und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

- 0·3118 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·5776 CO_2 und 0·1210 H_2O oder 50·52% C und 4·35% H;
 0·2119 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 27·6 Ccm. Gas bei 716 Mm. Druck und 26° T. oder 13·54% N;
 0·2603 Grm. gaben, mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, 0·3986 Grm. BaSO_4 oder 0·0547 Grm. S = 21·01%.

Die Zusammenstellung der analytischen Daten zeigt, dass die Substanz ein Benzylidenthioibiuret ist, in welchem zwei Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt sind.

Versuch	Theorie
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
C_{13} 50·52%	C 50·81%
H_{13} 4·35%	H 4·23%
N_3 13·54%	N 13·68%
S_2 21·01%	S 20·85%
O_2 —	O 10·42%

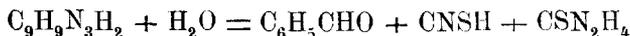
Zersetzung des Benzylidenthiohiurets durch Barythydrat.

10 Grm. Substanz wurden mit 100 Grm. Barythydrat und 240 Grm. Wasser in einem Kolben auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und in das Gemisch fortwährend Dampf einleitet. Der Kolben war mit einem Kühler verbunden, der in eine Vorlage mündete. Es wurde so lange erhitzt, bis das Destillat neutral reagirte. Das Destillat enthielt Benzaldehyd, welches sich am Boden der Vorlage in grossen Tropfen ansammelte. Die Flüssigkeit im Kolben zuerst ganz klar (da sich die Substanz in der Barytlösung sofort aufgelöst hat), trübt sich bald durch Ausscheidung von kohlen saurem Barium, wird gelb und riecht nach Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Reaction wurde in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, um den Baryt zu entfernen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und auf die darin gelösten Stoffe untersucht. In dem Filtrat konnten durch die Eisenreaction Rhodanbarium, sowie auch Sulfoharnstoff nachgewiesen werden. Der Nachweis des letzteren Körpers geschah mittelst Aldehydammoniak. Erwärmt man nach Nencki (Berl. chem. Ber. 1874, S. 162) concentrirte wässerige Lösungen von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Lösung, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen kleinen Nadeln der Verbindung: $C_5H_{11}N_3S$, auf die ich später noch zurückkommen werde. Dieses Verhalten des Sulfoharnstoffes ist sehr charakteristisch und genau das gleiche Verhalten gegen Aldehydammoniak zeigte die von mir durch Kochen mit Barythydrat erhaltene Lösung. Die letztere, mit Metalloxyden gekocht, gab schwarze Niederschläge von Metallsulfiden, so dass die Gegenwart von Sulfoharnstoff unter den Spaltungsproducten des Benzylidenthiohiurets nicht bezweifelt werden kann.

Schwefelwasserstoff, Ammoniak und CO_2 sind secundäre Spaltungsproducte des Thioharnstoffes durch Barythydrat. Verföhrt man in der oben beschriebenen Weise, so wird das Benzylidenthiohiuret vollständig gespalten. Der nach dem Einleiten von Kohlensäure abfiltrirte Niederschlag löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure. Kocht man am Rückflusskühler, so

entstehen ausserdem aus dem Benzaldehyd und Rhodanammonium Producte, wie: Benzoësäure, Persulfoeyansäure und Cyanwasserstoffsäure.

Die Spaltung kann folgendermassen formulirt werden:



und die Bildung der Nebenproducte



Die Thatsache, dass alle Entschwefelungsagentien den Schwefel dem Körper nicht entziehen können,⁶⁶ deutet darauf hin, dass der Schwefel nicht mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Die leichte Zersetzbarkeit der Salze des Benzylidenthiobiurets schon durch Kohlensäure, sowie die Bildung des Silbersulfids beim Erhitzen des Silbersalzes auf 115°, sowie die zwei durch Silber oder Acetyl im Molekül ersetzbaren Wasserstoffe deuten die Gegenwart zweier Sulphydrile an. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich die Bildung und die molekulare Structur der Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ folgendermassen erklären:

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Rhodanammonium auf 160° C. verwandelt sich zunächst ein Theil des letzteren in Sulfoharnstoff. In der zweiten Phase der Reaction bildet sich entweder aus zwei Molekülen des Sulfoharnstoffes unter Abspaltung von Ammoniak oder durch Addition von Sulfoeyansäure zu Sulfoharnstoff das Thiobiuret:



Im Momente des Entstehens des Thiobiurets bildet der Sauerstoff des Benzaldehyds mit zwei Wasserstoffen des ersteren ein Molekül Wasser und die neue Verbindung:



Der Sulfoharnstoff par excellence hat nach allen bisherigen

Untersuchungen die Structurformel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$. Nun ist aber durch

Liebermann und seine Schtüler (Berl. chem. Ber. 1879, S. 1588 und 1880 S. 682) bekannt, wie leicht bei der Bildung substituirtter Thioharnstoffe die Verschiebung im Molekül des Thioharnstoffes

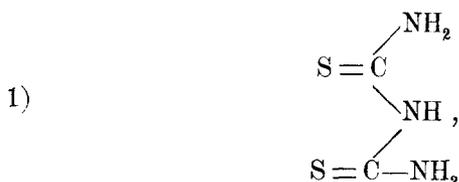
im Sinne der Gleichung: $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{HS}-\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ stattfindet.

Der durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoff entstehende Glykotylsulfoharnstoff hat z. B. nach Liebermann's

Untersuchungen nicht die Strukturformel: $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$, sondern

ist nach der Formel $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$ zusammengesetzt. Für das

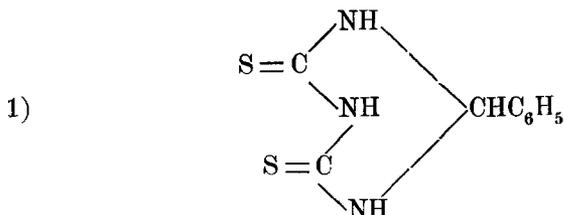
Thiobiuret sind darnach ebenfalls zwei Strukturformeln möglich. Entweder:



also dem Biuret entsprechend, oder auch

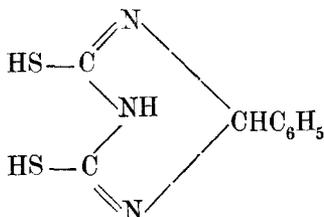


Das Benzylidenthioibiuret würde darnach, je nachdem man der einen oder der anderen Formel den Vorzug gibt, nach der Strukturformel:



oder auch

2)



zusammengesetzt sein.

Mit Rücksicht darauf, dass das von mir erhaltene Benzylidenthiohiuret sich nicht leicht entschwefeln lässt und zwei durch Metall oder Acetyl ersetzbare Wasserstoffe enthält, was für die Gegenwart zweier Sulfhydrylgruppen spricht, glaube ich, dass die zweite Formel vorzuziehen ist.

Zimmtaldehyd.

Wird ein Gemenge von Zimmtaldehyd mit trockenem, fein gepulvertem Rhodanammonium erhitzt, so findet auch hier bei 160° eine heftige, von starkem Schäumen begleitete Einwirkung der beiden Körper auf einander statt. Es bildet sich eine dunkelbraune, feste Masse, die sich nicht ausgiessen lässt, so dass es nöthig ist, den Kolben zu zerschlagen, um das Product zu erhalten. Mit Alkohol erwärmt schmilzt die Masse schon bei 50° ist aber darin schwer löslich. Durch Zusatz von Wasser, sowie durch Verdunsten der alkoholischen Lösung werden nur amorphe Produkte erhalten, die aus Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol nicht krystallisiren. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Verdunsten erhielt ich zwei Substanzen, von denen die eine bei 171° und die andere bei 220° schmilzt. Sie enthalten aber keinen Stickstoff. In Alkalien und Säuren sind sie unlöslich und werden auch beim Kochen nicht angegriffen.

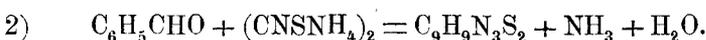
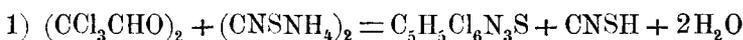
Valeraldehyd und Önanthol.

50 Grm. Valeraldehyd wurden mit 80 Grm. Rhodanammonium zuerst im Wasserbade, dann immer höher bis auf 160° am Rückflusskühler erhitzt. Rhodanammonium schmilzt dabei schon unter 100° . Obwohl nun Valeraldehyd bei 92.5° (Isopropylaldehyd) siedet, fand selbst bei 160° nur sehr schwaches Sieden

statt, so dass im Kühler keine herunterfliessenden Tropfen bemerkbar waren. Der Aldehydgeruch verschwand vollständig. Nach einstündigem Erhitzen auf 160° liess ich die Schmelze erkalten. Über dem erstarrten Rhodan ammonium scheidet sich eine dunkelrothe, sehr zähe Flüssigkeit ab, die in Alkohol, Äther und Essigsäureanhydrid leicht löslich ist und erst bei vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels unverändert zurückbleibt. In Wasser ist sie unlöslich. Es liess sich daraus kein fester Körper isoliren; mit Salzen schwerer Metalle erhielt ich keine Niederschläge.

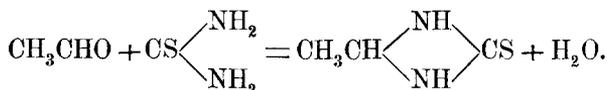
Das Verhalten des Önanthols ist dem des Valeraldehyds vollkommen analog.

Aus allem Vorhergehenden ergibt es sich nun, dass die Einwirkung von Benzaldehyd auf Rhodan ammonium nach anderem Modus stattfindet, als dies beim Chloral der Fall ist. Schon die empirische Bildungsgleichung ist in beiden Fällen eine verschiedene. Man hat nämlich:



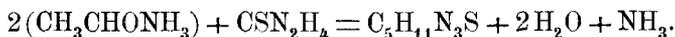
Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der aus Benzaldehyd erhaltene Körper wirklich Benzylidenthiohiuret ist. Das aus Chloral erhaltene Product kann schon deshalb nicht als Derivat des Biurets angesehen werden, da es weniger C und S im Molekül enthält. Es existirt dagegen eine ebenfalls von Nencki erhaltene Verbindung, welche uns über die Natur des aus Chloral entstandenen Productes Aufklärung verschafft.

Durch Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Reynolds den Äthylidensulfoharnstoff gemäss der Gleichung (Berl. chem. Ber. J. 1874, S. 162):



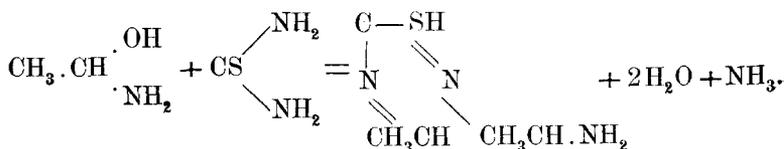
Erwärmt man dagegen nach Nencki concentrirte wässrige Lösung von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen Krystallnadeln, die nach der Formel

$C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt sind. Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

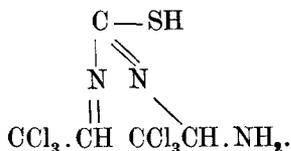


Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ hat, wie man sieht, die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das aus Chloral und Rhodanammonium erhaltene Product, mit dem Unterschiede, dass hier sechs Wasserstoffe durch sechs Chlore ersetzt sind. Auch in seinem chemischen Verhalten ist die Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$ der anderen analog; nur ist der Körper aus Aldehyd weniger beständig, als das aus Chloral erhaltene Product. Während das letztere erst durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Chloral zersetzt wird, wird die Verbindung aus Aldehydammoniak schon durch Kochen mit Wasser allmählig in Aldehyd, Ammoniak und Sulfoharnstoff gespalten. Viel rascher wird die obige Zersetzung durch verdünnte Säuren bewirkt. Als Nencki in einem Versuche 20 Grm. Substanz in Wasser suspendirte und mit etwas mehr als äquivalenter Menge Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmte, begann bei etwa 50° die Substanz sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Sulfoharnstoff und Salmiak. Ähnlich wie das Product aus Chloral und Rhodanammonium wird die Verbindung $C_5H_{11}N_3S$ durch Jod und Metalloxyde nicht entschweifelt. Dass das Product aus Chloral ein Derivat des Sulfoharnstoffes ist, habe ich übrigens durch Spaltung desselben mittelst Barythydrat nachweisen können. Der Körper $C_5H_5Cl_6N_3S$ wurde mit Barytwasser bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler gekocht; hierauf wurde filtrirt, aus dem Filtrate das Baryt entfernt und die barytfreie Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet, woraus beim Erkalten Sulfoharnstoff auskrySTALLISIRTE, der dann durch verschiedene Reactionen als solcher identificirt wurde.

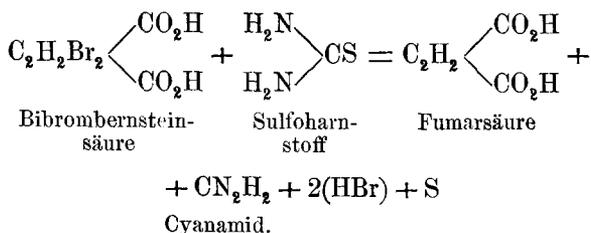
Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ entsteht aus Aldehydammoniak und Sulfoharnstoff jedenfalls nach folgendem Schema:



Nach der Analogie hat daher der Körper $C_5H_5Cl_6N_2S$ die Strukturformel:



Obgleich Sulfoharnstoff vier Wasserstoffe enthält und durch zwei Äthylidengruppen (CH_2CH) gerade vier Wasserstoffe substituierbar sind, sehen wir in den beiden obigen Verbindungen, dass nur drei Wasserstoffe durch Aldehydreste ersetzt wurden. Dieser Umstand spricht entschieden dafür, dass bei der Entstehung dieser substituirten Thioharnstoffe das Schwefelatom aus der Stellung $\text{C}=\text{S}$ in die Stellung C—SH verschoben worden ist. Es ist nicht richtig und dem wahren Sachverhalte nicht entsprechend, wenn alle substituirten Thioharnstoffe als von gleicher molecularer Structur angesehen werden. Das Schwefelatom im Sulfoharnstoff ist viel loser von den übrigen Atomen festgehalten, als wie dies mit dem Sauerstoffatom im gewöhnlichen Harnstoff der Fall ist, weshalb es auch viel leichter einer Verschiebung noch innerhalb des Moleküls fähig ist. Wie leicht der Schwefel im Sulfoharnstoff verschiebbar oder geradezu abspaltbar sei, das zeigen am besten die im hiesigen Laboratorium untersuchten Derivate des Sulfoharnstoffes und der Dibromsäuren.¹ Erwärmt man z. B. wässrige Lösung von Sulfoharnstoff und Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so scheiden sich sofort Schwefel und Fumarsäure aus. Die Reaction zwischen Dibrombernsteinsäure und Sulfoharnstoff verläuft ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:



¹ Vergl. Nencki und Sieber. Journ. für prakt. Chemie. Bd. 25 S. 72, 1882 und Trzeński, Berliner chem. Berichte. 1883, S. 1057.

Es ist daher nicht leicht zu bestimmen, wie das Schwefelatom in den substituirten Sulfoharnstoffen gebunden ist. Nur um die wahrscheinliche Structurformel eines substituirten Thioharnstoffes aufzustellen, bedarf es genauer Untersuchung seiner weiteren Derivate und Spaltungsproducte. In den hier beschriebenen Sulfoharnstoffen wurde überall die Stellung C—SH als die wahrscheinlichere angenommen. In Sulfoharnstoffen, die sich leicht entschwefeln lassen, wie z. B. Acetylsulfoharnstoff, ist dagegen die Annahme wahrscheinlicher, dass hier, wie im Sulfoharnstoffe selbst, der Schwefel mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist.

Nencki's Laboratorium in Bern.
