

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne.

Von **Rudolf Andreasch**,

Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(II. Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Neuere Untersuchungen von J. M. Loven¹ haben gezeigt, dass die zwischen einem Carbonyl und einem Schwefelatom gelagerten Methylengruppen der Sulfondiessigsäure $(\text{HOCOCH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$ einen ganz ähnlichen Charakter besitzen, wie die Methylengruppen im Acetessig- oder Malonsäureester. Eine analoge Atomgruppierung kommt auch dem Thiohydantoïn zu, das in Bezug auf sein Isonitrosoproduct dem Malonylharnstoff oder der Barbitursäure am nächsten vergleichbar ist.

Für letzteren Körper haben bekanntlich Conrad und Guthzeit² nachgewiesen, dass in den salzartigen Verbindungen desselben nicht der Wasserstoff der Imidgruppen, sondern jener der Methylengruppe durch Metall (Silber) vertreten ist, indem es ihnen gelang, aus der Silberverbindung der Barbitursäure durch Jodmethyl eine Dimethylbarbitursäure darzustellen, welche mit der von Mulder³ aus Dimethylharnstoff und Malonsäure erhaltenen isomer ist und welche bei der Spaltung durch Basen neben Harnstoff die Dimethylmalonsäure ergibt.

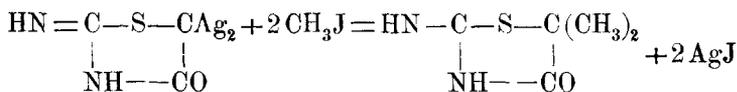
Ähnliche Verhältnisse liessen sich auch beim Thiohydantoïn erwarten, das, wie ich vor Jahren gefunden,⁴ ebenfalls leicht ein Silbersalz gibt. Würden auch hier von den vier vorhandenen Wasserstoffatomen nicht jene der Imid-, sondern die der Methylengruppen durch das Silber ersetzt, so müsste daraus durch Jodmethyl im Sinne folgender Gleichung:

¹ Berichte d. d. chem. Gesellsch. **17**, 2817.

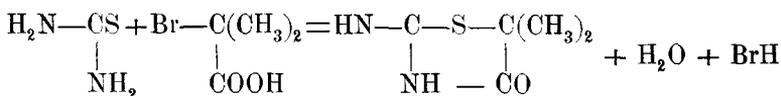
² Daselbst **14**, 1643.

³ Daselbst **12**, 466.

⁴ Daselbst **12**, 972.



ein Dimethylthiohydantoin gebildet werden, das ein Derivat der Isobuttersäure wäre und auch durch eine Reaction von Thioharnstoff und α -Bromisobuttersäure gemäss folgendem Schema:

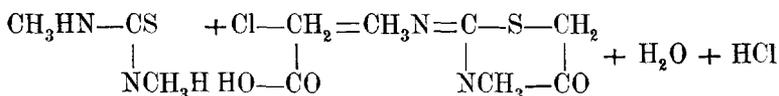


gebildet werden könnte.

Wie weit sich diese Voraussetzungen erfüllten, soll im Folgenden dargesellt werden.

α -Dimethylthiohydantoin.

Um vorerst die Eigenschaften der isomeren Verbindung kennen zu lernen, wurde dieselbe in typischer Weise aus Dimethylthioharnstoff und Chloressigsäure dargestellt; beide Körper verbinden sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung leicht zu dem gewünschten Producte:



Da nach den an den methylirten Allophanabkömmlingen sowie am Methylthiohydantoin¹ gemachten Erfahrungen anzunehmen war, dass sich das entstandene Dimethylthiohydantoin in Äther lösen würde, so wurde das Reactionsproduct zur Bindung der Salzsäure mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Abdampfen eine röthlich gefärbte Krystallmasse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, langen und sehr dünnen Prismen, die oft zu grossen Büscheln verwachsen waren, erhalten werden konnte.

¹ Monatshefte f. Chemie 6, 842.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab die erwartete Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoïns, $C_5H_8N_2SO$.

- I. 0·21825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0·333 Grm. CO_2 und 0·111 Grm. H_2O , entsprechend 0·09082 Grm. C und 0·0123 Grm. H.
- II. 0·320 Grm. Substanz gaben 56 CC. Stickstoff bei $16^\circ C$. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0627696 Grm. N.
- III. 0·357 Grm. Substanz gaben, nach Carius oxydirt, 0·580 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·07974 Grm. Schwefel.

In Procenten ausgedrückt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_3	60	41·67	41·61	—	—
H_8	8	5·56	5·65	—	—
N_2	28	19·44	—	19·58	—
S	32	22·22	—	—	22·34
O	11	11·11	—	—	—
Mol. = 144	100·00				

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 71° . Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Verbindung erst und verdampft dann unzersetzt; bei 100° ist sie bereits merklich flüchtig, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur findet Verdunstung statt, wie daraus hervorgeht, dass einige Kryställchen, lose bedeckt stehen gelassen, nach einigen Tagen verschwunden sind. Das α -Dimethylthiohydantoïn besitzt einen eigenthümlichen, an Nikotin und Schwefelverbindungen zugleich erinnernden Geruch, der möglicherweise wohl nur einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben ist, obwohl es bei der Flüchtigkeit des Körpers nicht ausgeschlossen erscheint, dass der Geruch der Verbindung eigenthümlich ist.

Kocht man das Thiohydantoïn mit Lauge, so lässt sich nach kurzem Thioglycolsäure in der Flüssigkeit nachweisen.

Wird die Lösung des Körpers mit salpetriger Säure behandelt und hierauf neutralisirt, so fällt das Isonitroso-product in dünnen, gelblichen Schüppchen aus, welche bei 220° schmelzen.

0·264 Grm. gaben 56·5 CC. Stickstoff bei 18° C. und 737 Mm. Druck, entsprechend 0·0632461 Grm. Stickstoff.

Formel $C_5H_7N_3SO_2$

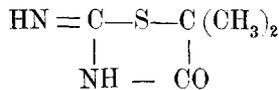
Verlangt
24·28%₀N

Gefunden
23·96%₀N.

Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid.

α -Bromisobuttersäure, aus Brom und Isobuttersäure dargestellt, scheint beim Erwärmen mit der berechneten Menge Thioharnstoffes in wässriger Lösung nur langsam einzuwirken; dampft man aber das Wasser weg, und erhitzt dann im Kölbchen vorsichtig über freiem Feuer, so verschwindet nach kurzem die Reaction auf Thioharnstoff. Man löst die Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt genau mit Ammoniak, wodurch sogleich ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser flächenreiche Krystallkörner bildet. Bei langsamer Krystallisation werden auch spießförmige Krystalle oder übereinander geschobene Tafeln erhalten.

Die Analyse zeigte, dass das erwartete Thiohydantoïn der Isobuttersäure



vorlag.

- I. 0·324 Grm. Substanz gaben im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·496 Grm. Kohlensäure und 0·172 Grm. Wasser, entsprechend 0·13527 Grm. C und 0·0191 Grm. H.
II. 0·2305 Grm. Substanz gaben 40·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0442 Grm. Stickstoff.

Berechnet für
 $C_5H_8N_2SO$
41·67%₀C
5·56%₀H
19·44%₀N

Gefunden

I	II
41·75% ₀	—
5·90% ₀	—
—	19·18% ₀

Beim Erhitzen decrepitiert die Verbindung, entwickelt weisse Dämpfe, schmilzt später und verkohlt erst ganz zuletzt; im

Röhrchen erhitzt, wird der Schmelzpunkt bei 242° C gefunden. In kaltem Wasser löst sich das Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid schwer, leicht wird es von heissem Wasser, sowie von Alkohol aufgenommen.

Mit Lauge gekocht, gibt die Verbindung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine braunrothe, sehr bald verschwindende Färbung, indem sie dabei in Cyanamid und Thioisobuttersäure zerfällt.

Oxydation. Löst man die Verbindung in verdünnter Salzsäure und trägt die berechnete Menge chloresäuren Baryts in kleinen Antheilen ein, so verschwindet die anfangs auftretende Grünfärbung ohne jede Gasentwicklung. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Oxydation zur Verjagung der Salzsäure verdampft, der Rückstand zur Zersetzung einer möglicherweise entstandenen, aus Harnstoff und Sulfobuttersäure gepaarten Verbindung (vergl. Carbamidsulfonessigsäure¹) mit Barythydrat gekocht, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgekocht. Derselbe hinterliess beim Verdampfen nadelförmige Krystalle von Harnstoff, die in das Nitrat verwandelt wurden.

0·521 Grm. der getrockneten, aus heissem Alkohol umkrystallisirten Substanz verbrauchten zur Neutralisation 15·7 CC. Lauge, wovon 1 CC = 17 Mg. Salpetersäure, entsprechend 0·2669 Grm. HNO₃.

Berechnet für	Gefunden
$\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$	$\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$
$\underbrace{\hspace{10em}}$	$\underbrace{\hspace{10em}}$
51·22% HNO ₃	51·23% HNO ₃

Das vom Alkohol nicht gelöste Barytsalz wurde in Wasser aufgenommen, die geringe noch vorhandene Menge von Chlorbaryum durch schwefelsaures Silber entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu haarfeinen, dicht verfilzten Nadeln, welche durch die Analyse als das Barytsalz der bisher noch nicht dargestellten α -Sulfonbuttersäure erkannt wurden.

¹ Monatshefte f. Chemie 4, 131.

- I. 0·3475 Grm. verloren bei 250° 0·067 Grm. Wasser und gaben 0·217 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·12761 Grm. Ba.
- II. 0·2715 Grm. Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat nach Piria-Schiff¹ 0·165 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·02268 Grm. S.
- III. 0·2445 Grm. Substanz gaben 0·113 Grm. Kohlensäure und 0·088 Grm. Wasser, entsprechend 0·03082 Grm. C und 0·0098 Grm. H.
- IV. 0·258 Grm. Substanz verloren bei 250° 0·0495 Grm. Wasser und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·159 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·0935 Grm. Ba. $\frac{1}{2}$

Diese Zahlen führen zur Formel $C_4H_5BaSO_5 + 4H_2O$, welche verlangt:

Berechnet	Gefunden			
	I	II	III	IV
C 12·80%	—	12·61	—	—
H 3·73%	—	4·01	—	—
Ba 36·53%	36·72	—	—	36·24
S 8·53%	—	—	8·35	—
H ₂ O . 19·20%	19·28	—	—	19·18

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst vollständig bei 250°, während unter 200° nur $3\frac{1}{2}$ Moleküle abgegeben werden.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich; eine genaue Bestimmung der Löslichkeit bei 16° C ergab:

11·776 Grm. der gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Abdunsten und Erhitzen des Rückstandes bei 250° 0·505 Grm.

Es braucht sonach ein Theil wasserfreien Salzes 22·3 Theile und ein Theil krystallisirten Salzes 17·8 Theile Wasser zu seiner Lösung. In Alkohol ist das sulfonbuttersaure Baryum nicht löslich, wesshalb die wässrige Lösung durch Zusatz von Alkohol das Salz in Form zarter seidenglänzender Nadeln ausfallen lässt, die nach dem Abpressen eine Masse von caffèinartigem Aussehen darbieten.

¹ Bei den Barytsalzen von Sulfonsäuren, deren Zersetzungstemperatur meist sehr hoch liegt, gibt dieses einfache Verfahren bei einiger Vorsicht ganz brauchbare Resultate.

0·2735 Grm. Substanz gaben bei 250° 0·0525 Grm. Wasser ab und hinterliessen beim Abrauchen mit SO_4H_2 0·170 Grm. BaSO_4 entsprechend 0·0997 Grm. Ba.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaSO}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
19·20 ⁰ / ₀ H_2O	19·20 ⁰ / ₀ H_2O
36·53 ⁰ / ₀ Ba	36·55 ⁰ / ₀ Ba

Sulfonbuttersaures Natrium. Das Natriumsalz wird leicht durch Umsetzung von Natriumsulfat mit dem Barytsalze, Einengen des Filtrates und Zusatz von Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus meist nur in blumenkohllartigen Warzen krystallisiren.

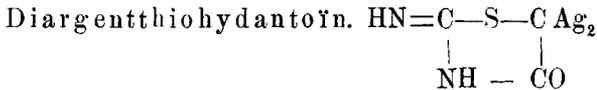
Die Zusammensetzung der lufttrockenen Substanz entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{Na}_2\text{SO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wie folgende Zahlen ausweisen.

I. 0·327 Grm. gaben beim Erhitzen auf 200° 0·013 Grm. Wasser ab und hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·211 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0·0684 Grm. Natrium.

II. 0·270 Grm. Substanz verloren 0·011 Grm. Wasser und gaben 0·172 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0·05576 Grm. Natrium.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
20·81 ⁰ / ₀ Na	20·92	20·65 ⁰ / ₀ Na
4·07 ⁰ / ₀ H_2O	3·96	4·07 ⁰ / ₀ H_2O .

Dieselbe Sulfonbuttersäure liess sich durch Umsetzung von α -Bromisobuttersäure mit schwefligsaurem Ammonium erwarten. Wiederholte Versuche in dieser Richtung ergaben stets ein in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Barytsalz, dessen Analyse annähernd zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaSO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmte, welches aber von dem oben beschriebenen Salze verschieden war.



Diese Verbindung erhält man durch Eingiessen einer warmen wässrigen Lösung von Thiohydantoïn (1 Molekül) in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (2 Moleküle) als weissen, pulverigen, sich rasch sedimentirenden Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt die Verbindung weisse Kuchen von muschlichem Bruche dar, die sich nicht in Ammoniak und nur schwer in Salpetersäure auflösen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Verbindung oberflächlich grau. Dass hier ein wirkliches Substitutionsproduct des Thiohydantoïns, nach der Gleichung:

$$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{SO} + 2\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$$

entstanden, vorliegt, ergibt sich aus der unten mitgetheilten Analyse, insbesondere der Wasserstoffbestimmung.

- I. 0·528 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Fällen mit Salzsäure 0·452 Grm. Chlorsilber und 0·004 Grm. Silber, entsprechend 0·34423 Grm. Ag.
- II. 0·322 Grm. Substanz gaben 0·280 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·21076 Grm. Silber.
- III. 0·4255 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat im Bajonetrohr 0·1725 Grm. Kohlensäure und 0·0305 Grm. Wasser, entsprechend 0·047045 Grm. C und 0·0034 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C ₃	36	10·91	—	—	11·06
H ₂	2	0·61	—	—	0·80
Ag ₂	216	65·45	65·20	65·45	—
N ₂	28	8·48	—	—	—
S	32	9·70	—	—	—
O	16	4·85	—	—	—
<hr/>					
Mol. =	330	100·00			

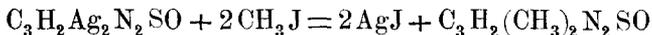
Mit Schwefelwasserstoff behandelt, regenerirt die Verbindung unverändertes Thiohydantoïn.

β -Dimethylthiodantoin.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Thiohydantoin's gebildet; die Umsetzung erfolgt sehr leicht, zum Theile schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die feingeriebene Silberverbindung wird mit der berechneten Menge Jodmethyl und überschüssigem Methylalkohol in eine starkwandige Flasche gegeben und einige Stunden auf 50°, später auf 70° erwärmt. Stärkeres Erhitzen, zumal im Beginne der Umsetzung, sowie ein Überschuss von Jodmethyl sind zu vermeiden, weil dadurch schmierige Nebenproducte in grösserer Menge entstehen. Bei richtig geleitetem Prozesse zeigt sich nach dem Erkalten der über dem Jodsilber stehende Alkohol von farblosen Krystalldrusen durchsetzt. Zur Abscheidung der neuen Verbindung erhitzt man den Flascheninhalt auf Zusatz von Äthylalkohol zum Sieden und filtrirt kochend ab; beim Erkalten des Filtrates schießt die Verbindung in langgestreckten, sechs seitigen, zu lockeren Drusen zusammengelagerten Blättchen an

Durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhält man weitere Mengen der Substanz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoin's, so dass die Bildung nach der Gleichung:



vor sich gegangen ist.

- I. 0·2825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei im Bajonetrohr 0·4295 Grm. Kohlensäure und 0·1435 Grm. Wasser, entsprechend 0·117136 Grm. C und 0·01594 Grm. H.
- II. 0·300 Grm. Substanz verbrauchten 4·1 CC. einer Säure, wovon 1 CC. = 14 Mg. Stickstoff, entsprechend 0·0574 Grm. N.
- III. 0·254 Grm. Substanz gaben, wie oben verbrannt, 0·390 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10636 Grm. C und 0·0144 Grm. H.
- IV. 0·2465 Grm. Substanz gaben 0·3755 Grm. Kohlensäure und 0·133 Grm. Wasser, entsprechend 0·10241 Grm. C und 0·01481 Grm. H.

- V. 0·322 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·525 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0·07218 Grm. Schwefel.
- VI. 0·276 Grm. gaben 47·75 CC. Stickstoff bei 18° und 728 Mm. Druck, entsprechend 0·0528 Grm. Stickstoff.
- VII. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·388 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10582 Grm. C. und 0·014 Grm. H.

Auf Percente umgerechnet, ergibt sich:

Berechnet	Gefunden						
	I	H	III	IV	V	VI	VII
$\text{C}_5 \dots 60$ 41·67	41·46	—	41·87	41·54	—	—	41·50
$\text{H}_8 \dots 8$ 5·56	5·64	—	5·69	6·01	—	—	5·66
$\text{N}_2 \dots 28$ 19·44	—	19·13	—	—	—	19·12	—
S. . . . 32 22·22	—	—	—	—	22·41	—	—
O. . . . 16 11·11	—	—	—	—	—	—	—
<hr/>							
Mol.=144	100·00						

Das erhaltene Dimethylthiohydantoin ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; am Platinblech erhitzt, tritt mit dem Schmelzen zugleich Aufblähen und Verkohlung ein unter Entwicklung von mercaptanartig riechenden Dämpfen. Im Röhrechen bestimmt, zeigt es einen Schmelzpunkt von 114° .

Zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wurde die Oxydation (mit Baryumchlorat und Salzsäure) versucht, welche sich bei anderen, ähnlichen Körpern bewährt hat.

Hier zeigten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Beim Eintragen von chlorsaurem Baryt in die erwärmte salzsaure Lösung entwickelte sich fortwährend Kohlensäure und zugleich trat starker Mercaptangeruch auf; die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Barytwasser neutralisirt, abermals eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht und dieser verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus reinem Harnstoff der in sein Nitrat übergeführt wurde.

- I. 0·771 Grm. des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Nitrates verlangten zur Neutralisation 22 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18 Mg. HNO_3 , entsprechend 0·396 Grm. NO_3H .

II. 0·365 Grm. der Verbindung gaben 0·134 Grm. Kohlensäure und 0·1345 Grm. Wasser, entsprechend 0·03654 Grm. C und 0·01494 Grm. H.

Berechnet für Harnstoffnitrat	Gefunden	
$\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$	I	II
$\underbrace{51 \cdot 22\% \text{NO}_3\text{H}}$	$51 \cdot 37\%$	—
9·76% C	—	10·01
4·07% H	—	4·09

Das zweite Oxydations-, respective Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden; ich erhielt in verschiedenen Versuchen Barytsalze, welche aber kein einheitliches Product darstellten. Nur in einem Falle wurde ein leicht lösliches, durch Alkohol aus seiner concentrirten Lösung in krystallinischen Krusten abscheidbares Baryumsalz erhalten, dessen Analyse annähernd auf methansulfonsaures Baryum stimmte.

Nicht glücklicher verliefen die Versuche, durch Kochen des Thiohydantoïns mit Baryhydrat zu fassbaren Spaltungsproducten zu kommen. In der vom überschüssigen Baryte durch Kohlensäure befreiten Flüssigkeit erzeugte Silberlösung einen gelben Niederschlag, der durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und vorsichtigem Ausfällen durch Ammoniak gereinigt werden konnte. Eigenschaften wie Zusammensetzung liessen ihn als Cyanamidsilber erkennen.

0·315 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben beim Ausfällen mit Salzsäure 0·341 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·25668 Grm. Silber.

Berechnet für	Gefunden
$\text{CN} \cdot \text{NAg}_2$	$\text{CN} \cdot \text{NAg}_2$
$\underbrace{84 \cdot 37\% \text{Ag}}$	$\underbrace{81 \cdot 49\% \text{Ag}}$

Die vorstehende Analyse weist zwar ein Deficit von nahezu 3% auf, es haben aber auch andere Chemiker bei der Analyse des Cyanamidsilbers zu niedere Werthe erhalten, so Drechsel¹ und Beilstein und Geuther.²

¹ Journ. f. prakt. Chemie, **11**, 294.

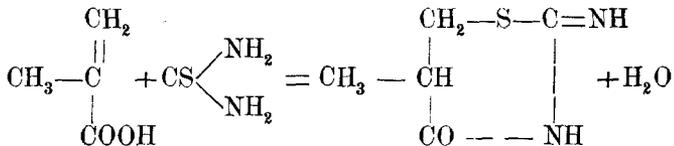
² Annal. Chem. Pharm. **108**, 88.

Das neben Cyanamid auftretende schwefelhaltige Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden.

Wie nun aus den Eigenschaften und dem Verhalten dieser Verbindung und des vorhin beschriebenen Thiohydantoïns aus Bromisobuttersäure ersichtlich ist, sind beide Verbindungen keineswegs identisch, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn die eingangs erwähnten Voraussetzungen eingetroffen wären.

Ja, der von mir als β -Dimethylthiohydantoïn bezeichnete Körper verhält sich nur zum Theile wie andere Thiohydantoïnkörper, indem bei der Oxydation und Spaltung wohl Harnstoff, respective Cyanamid daraus entstehen, keineswegs aber eine Sulfonbuttersäure, beziehungsweise Thiobuttersäure. Doch scheint gerade das Auftreten von Harnstoff und Cyanamid mit Sicherheit dafür zu sprechen, dass im gewöhnlichen Thiohydantoïn die Silberatome den Methylen- und nicht den Imidwasserstoff ersetzen. Bis weitere Versuche entscheidende Resultate geben, muss die Frage über die Constitution der besprochenen Verbindung eine offene bleiben.

Ich möchte nur noch darauf hinweisen, dass auch bei der Bildung des Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrides aus Thioharnstoff und Bromisobuttersäure die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen ist; es wäre denkbar, dass der Thioharnstoff zunächst durch Entziehung von Bromwasserstoff aus der α -Bromisobuttersäure Methakrylsäure bildet, welche sich weiters mit Thioharnstoff zu einem Thiohydantoïn der β -Reihe addirt:



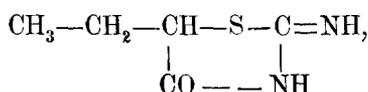
Danach würde auch die beschriebene Sulfonisobuttersäure nicht die α -, sondern die β -Säure sein.

Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid.

Da bei den vorstehend ausgeführten Versuchen auch an einen Übergang aus der Iso-Reihe in die Reihe der normalen Buttersäure gedacht werden konnte, wurde aus α -Brombutter-

säure und Thioharnstoff zum Vergleiche das Thiohydantoïn dargestellt. Beide Körper verbinden sich leicht beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung am Wasserbade. Bei Neutralisation mit Ammoniak fiel ein Krystallmehl aus, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es sich leicht löste, in kurzen, dicken Nadeln auftrat; der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 200°.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als das Thiohydantoïn der Buttersäure:



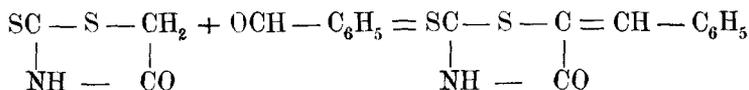
wie folgende Werthe ausweisen.

- I. 0·237 Grm. Substanz gaben 0·360 Grm. Kohlensäure und 0·123 Grm. Wasser, entsprechend 0·09818 Grm. C und 0·0137 Grm. H.
- II. 0·228 Grm. Substanz gaben 39·25 CC. Stickstoff bei 20° C und 738 Mm. Druck, entsprechend 0·043575 Grm. N.

Oder in Procenten	Gefunden	
Berechnet für	I	II
$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$		
41·67% C	41·42	—
5·56% H	5·69	—
19·44% N	—	19·11

Amidinthiozimmtsäure.

M. v. Nencki¹ und später Ginsburg und Bondzynski² haben nachgewiesen, dass die Rhodaninsäure sehr leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt Condensationsproducte zu bilden vermag; so verbindet sich dieselbe mit Benzaldehyd zu einem Derivate der Thiozimmtsäure gemäss folgender Gleichung:



¹ Berichte d. d. chem. Gesellsch. 17, 2277.

² Dasselbst 19, 113.

Dass dem Thiohydantoïn ein gleiches Verhalten zukommt, wie bei der analogen Constitution beider Verbindung zu erwarten war, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Fein geriebenes Thiohydantoïn wird mit etwa dem gleichen Gewichte Benzaldehyd in etwas Wasser vertheilt, einige Cubikcentimeter Natronlauge bis zur Lösung des Thiohydantoïns und nun so viel Alkohol zugegeben, dass die Tropfen des Benzaldehyds gerade verschwinden.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich aus der Flüssigkeit gelblichweisse Krystallwarzen und eben solche Flocken ab, welche auf Zusatz von Wasser noch reichlicher ausfallen. Der neue Körper wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch dünne Krystallschüppchen erhalten wurden, die zur weiteren Reinigung in verdünnter erwärmter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Essigsäure in Gestalt mikroskopischer, rein weisser Nadeln gefällt wurden.

In Wasser ist die Verbindung, welche sich durch die unterstehende Analyse als Imidocarbaminthiozimmtsäure oder Amidinthiozimmtsäure erwies, unlöslich.

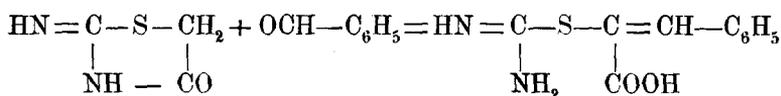
Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

- I. 0·23525 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonettrohr 0·4675 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser, entsprechend 0·1275 Grm. C. und 0·01116 H.
- II. 0·3115 Grm. Substanz gab 35·5 CC. Stickstoff bei 20° C und 740 Mm. Druck, entsprechend 0·038997 Grm. N.
- III. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·505 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser, entsprechend 0·13772 Grm. C und 0·0119 Grm. H.

Für die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO_2$

berechnen sich	Gefunden		
	I	II	III
54·05% C	54·20	—	54·01
4·50% H	4·75	—	4·67
12·61% N	—	12·52	—

Die Bildung des Körpers erfolgt sonach gemäss der Gleichung:



und kann derselbe auch als Benzylidenthiohydantoïn-säure bezeichnet werden.

Wird die Substanz längere Zeit mit Natronlauge gekocht, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, es erfolgt mithin hierbei mindestens theilweise eine Spaltung in die Componenten.

Auch mit Chloral, Äthylaldehyd und Brenztraubensäure wurden Condensationsproducte darzustellen versucht, aber stets nur leicht lösliche, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Körper erhalten.

Dagegen gibt das Thiohydantoïn beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der näher untersucht worden soll.

Salze des Thiohydantoïn.

Das Thiohydantoïn gibt als schwach basischer Körper mit Säuren salzartige Verbindungen, von denen bisher nur das Chlorhydrat näher beschrieben wurde.

Das Sulfat $(C_3H_4N_2SO)_2H_2SO_4$ erhält man, wenn man feingepulvertes Thiohydantoïn mit Alkohol von 80% und etwas concentrirter Schwefelsäure zum Kochen erbitzt, heiss filtrirt und das Filtrat erkalten lässt, in Gestalt dünner, lebhaft glänzender Tafeln, welche nach dem Trocknen wie Cholestrophan aussehen. Die Verbindung löst sich in Wasser leicht mit stark saurer Reaction.

0·318 Grm. der Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6·7 CC einer Natronlauge, wovon 1 CC = 14·0663 Mgm. Schwefelsäure, entsprechend 0·0942 Grm. SO_4H_2 .

Berechnet
 $\overbrace{29\cdot70\%}$

Gefunden
 $\overbrace{29\cdot64\%SO_4H_2}$

Das Nitrat $C_3H_4N_2SO\cdot HNO_3$ wird durch Auflösen von Thiohydantoïn in salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Verdunstenlassen über Kalk in glänzenden flachen Nadeln und Prismen erhalten.

0·4215 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8·3 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18·009 Mg HNO_3 , entsprechend 0·149474 Grm. HNO_3 .

Berechnet	Gefunden
<u>35·20%</u>	<u>35·46% HNO₃</u>

Das Oxalat, $C_3H_4N_2SO \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ bildet sich beim Verdampfen der gemischten Lösungen von gleichen Molekülen beider Componenten; nimmt man auf ein Molekül Oxalsäure zwei Moleküle Thiohydantoïn, so sind dem erhaltenen Salze noch unverbundene Thiohydantoïnnadeln beigemischt. Das Oxalat bildet kurze Säulen oder Prismen, die häufig treppenartig zu grösseren Krystalldrüsen verwachsen sind.

- I. 0·407 Grm. verbrauchten 3·6 CC. Lauge, 1 CC. = 45 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·162 Grm Oxalsäure.
 II. 0·3145 Grm. neutralisirten 9·85 CC. Lauge, wovon 1 CC. = 12·855 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·1266 Grm. Oxalsäure.

Berechnet	Gefunden	
<u>40·18% Oxalsäure</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
	39·80	40·26%

Das Pikrat, $C_3H_4N_2SO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird erhalten wenn man molekulare Mengen beider Substanzen in heissem Wasser löst und erkalten lässt; es bildet mikroskopische, äusserst dünne, gekrümmte Nadelchen, mitunter wurden auch grössere platte Nadeln von hochgelber Farbe erhalten.

0·3115 Grm. der getrockneten Verbindung, in heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von Phenolphthaleïn bis zum Auftreten eines röthlichen Farbtones titirt, verbrauchten 3·15 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 65·7 Mg. Pikrinsäure, entsprechend 0·206955 Grm. Pikrinsäure.

Berechnet	Gefunden
<u>66·38%</u>	<u>66·44%</u>

Zum Schlusse seien einige Bemerkungen über die Darstellung des Thiohydantoïns gestattet. Ich habe von diesem Körper in den letzten Jahren über über zwei Kilogramme dargestellt und bei Einhaltung folgenden Verfahrens die beste Ausbeute (bis zu 90% der Theorie) erhalten.

Man löst 50 Grm. Thioharnstoff in etwa einem halben Liter Wasser auf, gibt die berechnete Menge (62 Grm.) Chloressigsäure oder einen kleinen Überschuss, ebenfalls in (50 CC.) Wasser gelöst, hinzu und erhält so lange bei 80—90°, bis die Reaction auf Thioharnstoff verschwunden ist. Weniger Wasser als obige Menge zu nehmen, ist nicht angezeigt, weil man sonst meist beträchtliche Mengen von Thiohydantoïnsäure als Nebenproduct erhält. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit der berechneten Menge von Soda, in wenig Wasser gelöst, in kleinen Antheilen versetzt, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Reaction nie alkalisch wird. Nach einigen Stunden wird der erhaltene dünne Krystallbrei abgesaugt und das Filtrat unter Correction der Reaction eingeeengt, wobei meist noch eine kleine Menge des Körpers auskrystallisirt. Das nach dem Waschen mit etwas Alkohol und Trocknen erhaltene Thiohydantoïn ist für die meisten Anwendungen genügend rein.
