

## Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff

von

Richard Maly in Prag.  
c. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1890.)

Harnstoff und Thiocarbamid, denen man in der Regel eine analoge Constitution zuschreibt, liessen sich bisher nicht in einfacher Weise in einander überführen.

Vor ein paar Jahren haben auf meine Veranlassung die Herren Erhardt und v. Kutschig Harnstoff mit Pentasulfid behandelt, um zu sehen, ob sich der Sauerstoff so durch Schwefel ersetzen liesse. Dies gelang nicht, denn die Einwirkung, die mit bedeutenderer Wärmeentwicklung begleitet ist, führt zu einem die Biuretgruppe enthaltenden Körper, den v. Kutschig<sup>1</sup> seinerzeit näher beschrieben hat.

Dass auch umgekehrt Thioharnstoff sich nicht einfach zu Harnstoff entschwefeln lässt, ist bekannt, denn der Fall hat seine Geschichte.

Reynolds, als er die schöne Entdeckung<sup>2</sup> des Thioharnstoffs gemacht hatte, wies auf die Leichtigkeit hin, mit welcher der neue Körper seinen Schwefelgehalt an Silber oder andere Metalle in neutraler oder alkalischer Lösung abgibt; er erhielt aus dem Filtrat vom Schwefelsilber einen zerfliesslichen Körper, der Liebig's Probestlüssigkeit weiss fällte und fast wie selbstverständlich für Harnstoff gehalten wurde, was er aber, wie wir heute wissen, doch nicht war.

Reynolds fügte übrigens damals hinzu: „Das Interesse, welches sich vom physiologischen Standpunkt aus, an die Um-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 406.

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 150, 236, 1869.

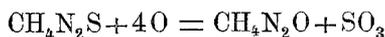
wandlung des neuen schwefelhaltigen Harnstoffs in die bekannte Sauerstoffverbindung knüpft, ist so gross, dass ich hierüber noch besondere Untersuchungen anzustellen beabsichtige.“

Inzwischen aber erhielt A. W. Hofmann,<sup>1</sup> welcher bei 100° den Thioharnstoff entschwefelte, Dicyandiamid und hielt dieses für das nächste directe Entschwefelungsproduct, welche unrichtige Angabe dann von Baumann<sup>2</sup> und von Volhard<sup>3</sup> weiter corrigirt wurde, indem sie zeigten, dass man bei vorsichtiger Arbeit, d. h. bei Vermeidung höherer Temperatur und Vermeidung von Alkaliwirkung kein Dicyandiamid sondern Cyanamid in verhältnissmässig so glatter Reaction erhält, dass man diesen Körper jetzt immer nur aus Thioharnstoff darstellt.

Gemeiner Harnstoff entsteht also aus Thioharnstoff durch Entschwefeln mit den Oxyden der schweren Metalle nicht.

Ich habe eine Reaction gefunden, durch welche Thioharnstoff einfach und glatt bei gewöhnlicher Temperatur und in neutraler Lösung in Harnstoff umgewandelt werden kann.

Dieselbe beruht darauf, dass man zu einer kalten wässrigen Lösung von Thioharnstoff eine solche von Kaliumpermanganat hinzufügt, solange sie entfärbt wird. Dabei wird der Schwefel als Schwefelsäure herausgeholt, welche mit dem Kalium des Permanganats geradeauf neutrales schwefelsaures Kali gibt, während der Schwefel selbst durch Sauerstoff ersetzt wird, was sich am einfachsten so ausdrücken lässt:



Ich will einen solchen Versuch, von denen mehrere gemacht wurden, beschreiben.

15 g reiner Thioharnstoff wurden in Wasser gelöst und allmählig mit einer Lösung von 60 g  $\text{KMnO}_4$  versetzt. Man beobachtet sofortige Entfärbung sowie Bildung von Braunstein, und kühlt, wenn die Temperatur sich etwas steigert, durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach einigen Stunden war alles eingetragen und entfärbt, aber Proben der überstehenden klaren Flüssigkeit gaben noch mit Silbernitrat und Ammoniak starke Schwärzung,

<sup>1</sup> Berlin. chem. Ber., 2, 606.

<sup>2</sup> Dasselbst 6, 1376.

<sup>3</sup> Dasselbst 7, 100.

während sie mit Sublimatlösung und Kalilauge (wie dies Thioharnstoff thut) keine Schwärzung mehr gaben. Mit Quecksilbernitrat entstand ein voluminöser, weisser, in Kochsalz löslicher Niederschlag und Barytsalz zeigte reichliche Bildung von Schwefelsäure an.

Es wurde nun noch weiter Permanganat in 1% iger Lösung und kleineren Portionen solange hinzugefügt, bis das Filtrat blassroth blieb. Auch diese Färbung verschwand dann nach einigem Stehen wieder, aber doch gegenüber früher so langsam, dass der Permanganatzusatz abgebrochen wurde. Die Reaction mit Silbersalpeter und Ammoniak, die früher noch stark eintrat, war nun ganz schwach.

Bis zu diesem Stadium waren noch 11·5 *g*, also im Ganzen zur Oxydation von 15 *g* Thioharnstoff 71·5 *g*  $\text{KMnO}_4$  verbraucht worden, d. h. bis dahin, dass die Entfärbung nur sehr träge und fast versagend war.

Die Rechnung des Sauerstoffverbrauches gibt Folgendes: 1 Molekül  $\text{KMnO}_4 = 158$  liefert in alkalischer Lösung 1·5 Atome = 24 Sauerstoff. Daher liefern 71·5 *g*  $\text{KMnO}_4$  10·9 Gewichtstheile Sauerstoff, welche die 15 *g* Thioharnstoff oxydirten; oder es kommen auf 1 Molekül Thioharnstoff 56 Gewichtstheile = 3·5 Atome Sauerstoff, statt 64 Gewichtstheilen oder 4 Atomen, wie es die Theorie verlangt, d. h.  $\frac{1}{8}$  weniger.

Dieser Ausfall an verbrauchtem Permanganat findet in der nachfolgenden Beschreibung über die Untersuchung der erhaltenen Körper seine Erklärung.

Die ganze Flüssigkeitsmenge, die etwa 3*l* betrug, wurde vom Braunsteinschlamm filtrirt, letzterer zweimal mit etwas lauem Wasser ausgewaschen und die Waschwässer mit dem Filtrat vereinigt. Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und reagierte völlig neutral. Sie wurde bei niederer Temperatur und abwechselnd unter der Luftpumpe eingeengt. Nun erst trat ganz schwach alkalische Reaction auf, die mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beseitigt wurde.

Schliesslich brachte man unter der Luftpumpe zur Trockne und erhielt eine circa 37 *g* wiegende weisse Salzmasse, die im Kölbchen mehrere Male nacheinander mit starkem Alkohol heiss extrahirt wurde.

- a) Der Rückstand, welcher in Alkohol unlöslich war, wurde aus warmem Wasser krystallisirt und gab eine grosse Menge reinen neutralen Kaliumsulfates (Schwefelsäurebestimmung gemacht), während in der letzten Mutterlage eine kleine Menge von unterschwefeligsurem Kali enthalten war, wie aus der Schwefelmilchabscheidung nach Zusatz von Salzsäure und aus den Reactionen mit Silber- und Kupfersalz hervorging.

Indem sich dieses Salz der weiteren Oxydation entzogen hat, wird das Minus von  $\frac{1}{8}$  des verbrauchten Sauerstoffs gegenüber der Theorie aufgeklärt.

- b) Die alkoholischen Lösungen eingeengt, gaben einen weissen Rückstand, der am Platinblech ohne Verkohlung und ohne Aschenrückstand verbrannte. Nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man lange, farblose, gestreifte Säulen, die als Harnstoff nicht zu verkennen waren und alle Reactionen desselben gaben.

Eine Analyse davon ergab  $20 \cdot 12\%$  C,  $7 \cdot 02\%$  H,  $47 \cdot 00\%$  N.  
Berechnet:  $20 \cdot 0\%$  C,  $6 \cdot 66\%$  H,  $46 \cdot 66\%$  N.

Die Menge des erhaltenen reinen Harnstoffs betrug allerdings nur  $5\text{ g}$ , aber es sind früher viele kleine Proben weggenommen worden, und was vor Allem zu berücksichtigen, der Manganschlamm hält bekanntlich gelöste Substanzen hartnäckig zurück.

Ich habe noch durch Titrirversuche mit Lösungen von Thioharnstoff und solchen von Permanganat genauer die Menge des verbrauchten Sauerstoffes festzustellen versucht, aber auch da kam man stets zu Zahlen, die  $3 \cdot 5$  Atomen Sauerstoff nahe lagen, aber 4 Atome nicht erreichten und dementsprechend blieb auch immer ein wenig Hyposulfit zurück.

Lässt man aber der Einwirkung Zeit, etwa 1—2 Tage, so wird allerdings die ganze, 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Permanganat entfärbt und Hyposulfit ist nun nicht mehr vorhanden.

Man könnte noch die Vermuthung hegen, dass auch bei der Einwirkung von Permanganat auf Thiobarnstoff zuerst Cyanamid entstände, und dass dieses erst später, etwa beim Eindampfen unter Wasseraufnahme in Harnstoff überginge.

Es war dies zwar von Vorneherein nicht wahrscheinlich, da in neutralen Lösungen eine solche Umwandlung nicht beobachtet worden ist; sie findet nur bei Gegenwart stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure statt.

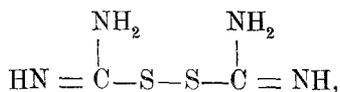
Ich habe nichtsdestoweniger nach Cyanamid gesucht, und zwar in einem Filtrate, das niemals erhitzt worden war. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Thioharnstoff mit 5·5 g Permanganat (= 4 Atomen O) stehen gelassen und sobald die völlige Entfärbung (nach zwei Tagen) eingetreten war, filtrirt. Das klare Filtrat zeigt mit Silbersalpeter und Ammoniak geprüft keine Spur Cyanamid an. Es wurde dann absichtlich eine sehr kleine Menge Cyanamid hinzugefügt, die sofort nachweisbar war, d. h. der vorhandene Harnstoff vermag die Cyanamidreaction nicht zu verdecken.

Es wird demnach intermediär kein Cyanamid gebildet, sondern es wird vielmehr direct Thioharnstoff in gewöhnlichen Harnstoff verwandelt.

---

Mit dem Vorstehenden ist das Studium der Oxydation des Thioharnstoffs nur geschlossen, soferne es sich um Oxydation in neutraler Lösung handelt.

Ganz anders gestaltet sich die Oxydation in saurer Lösung, z. B. mit Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure oder mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Oxalsäure. In diesen beiden Fällen, welche analog verlaufen, wird nur 1 Atom Wasserstoff herausoxydirt und es entsteht eine zweisäurige schwefelhaltige Basis:



die im ersten Falle als schwerlösliches Nitrat, im zweiten als schwerlösliches Oxalat, schön krystallisirt ausfällt.

Das Nähere hierüber wird Herr Storch: Assistent am hiesigen Laboratorium, der diese interessanten Beobachtungen gemacht hat, demnächst veröffentlichen.

---