

Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes (I.)

von

L. Storch.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Maly
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1890.)

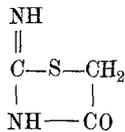
Dem Thioharnstoffe wurde und wird auch jetzt noch fast allgemein die symmetrische Formel NH_2CSNH_2 beigelegt, wonach er als Thiocarbamid aufgefasst wird. Es ist jedoch eine Reihe von Körpern bekannt geworden, die theils mit Hilfe von Rhodanammonium, das ja durch eine interessante Reaction auf dem Wege innerer Umlagerung in Thioharnstoff übergeht, theils aus diesem selbst erhalten worden sind, welche nothwendig als Derivate des Thioharnstoffes anzusehen sind, aber ein Verhalten zeigen, wie es Abkömmlingen eines Körpers von dieser Formel nicht zukommen kann.

So gelang es nicht, die Thiohydantoine, die aus Thioharnstoff, respective dessen Substitutionsproducten und Monochlor-essigsäure entstehen, zu entschwefeln (Volhard, Maly, Mulder), was bei dem Ausgangsmateriale leicht gelingt (Hofmann). Dies deutete auf eine andere Art der Bindung des Schwefels, als wie sie im Thioharnstoffe angenommen wurde. Der Beweis hiefür wurde zuerst von Andreasch¹ und bald darauf von Liebermann und Lange² erbracht. Der erstere erhielt durch Spaltung mit Alkalien aus dem einfachsten Thiohydantoin Cyanamid und Thioglycolsäure, letztere aus dem Diphenylthiohydantoin Diphenylharnstoff und Thioglycolsäure. Aus diesen Resultaten zog Liebermann den Schluss, dass in den Thiohydantoinen der Schwefel

¹ Ber. d. d. ch. G., **12**, 1385.

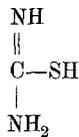
² Ib., **12**, 1588.

nicht allein an das Kohlenstoffatom des Harnstoffes, sondern auch an den Rest der Essigsäure gebunden ist, was er durch die Formel



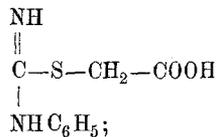
für das Thiohydantoin zum Ausdrucke brachte.

Diese erschienen dann nicht mehr als Derivate des Thioharnstoffes von der symmetrischen Formel, sondern als Abkömmlinge eines Isomeren

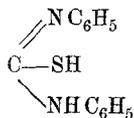


des Isothioharnstoffes.

Eine solche Auffassung eines Thioharnstoffabkömmlings findet sich schon einige Jahre früher (1877) in einer aus Nencki's Laboratorium hervorgegangenen Arbeit Jäger's¹ über Phenylthiohydantoinssäure, welche dieser Phenylcarbodiimidossulfoessigsäure nennt und die er aus Rhodanammonium, Anilin und Monochloressigsäure erhielt:



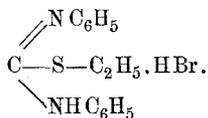
sie gab bei der Spaltung Phenylharnstoff und Thioglycolsäure. Gleichzeitig untersuchte auch Rathke² die phenylirten Thioharnstoffe, und er wurde durch die Löslichkeit dieser Körper in Alkalien ebenfalls zur Annahme einer Hydrosulfylgruppe in denselben geführt. Diphenylthioharnstoff ist demnach entsprechend der Formel



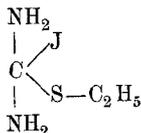
¹ J. f. pr. Ch., (2), 16, 17.

² Ber. d. d. ch. G., 12, 772; 14, 1778.

constituirt aufzufassen. Durch die Einwirkung von Bromäthyl stellte er daraus das Bromhydrat des Äthyläthers dar:



Früher schon hatte Claus¹ durch Einwirkung von Jodäthyl auf Thioharnstoff einen Körper erhalten, dem er die Formel



gibt; Bernthsen und Klinger² haben das analoge Methyl- und Benzylderivat hergestellt und schliessen sich in Bezug auf die Constitution der gewonnenen Körper der Ansicht von Claus an. Danach sind die Producte durch Addition von Halogenalkylen an den symmetrischen Thioharnstoff entstanden, wie auch Liebermann die Bildung von Thiobhydantoine als aus primär gebildetem Additionsproducte von symmetrischem Thioharnstoffe und Monochloressigsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff auffasst.

Dieser Vorstellung steht jene von Rathke gegenüber, die schon dem Ausgangskörper, dem Thioharnstoffe, die unsymmetrische Formel zuertheilt. Die Einwirkung der Halogenalkyle besteht in einer Substitution des Wasserstoffes der Hydrosulfonylgruppe durch das Alkyl. Er findet eine weitere Stütze für seine Ansicht in dem eigenthümlichen Charakter der Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallsalzen.

Durch die modernen Anschauungen über Tautomerie, die auch auf Thioharnstoff ausgedehnt worden sind,³ ist die Frage nach der Constitution des Thioharnstoffes insoweit in den Hintergrund getreten, als eben diese Lehre die Möglichkeit zugibt, dass die Reactionen eines Körpers nicht immer durch eine Formel gedeutet werden können, dass er je nach Verhältnissen, die nicht

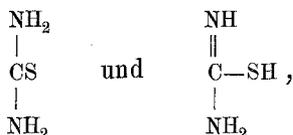
¹ Ber. d. d. ch. G., 8, 43; Ann. d. Ch, 179, 146.

² Ber. d. d. ch. G., 11, 492; 12, 574.

³ Laar, Ber. d. d. ch. G., 18, 648.

immer genau erforscht sind, entsprechend einer oder der zweiten Formel reagirt. In dieser Weise sind auch die Resultate der Arbeiten von Hantsch über die Amidothiazole¹ und jene von Gabriel² über die substituirten ψ -Thioharnstoffe erläutert worden.

Für den Thioharnstoff hätte man danach zwei tautomere Formen



die eines Thiocarbaminsäureamids und die eines Thiocarbaminsäureimids (oder Imidothiocarbaminsäure Bernthsen³).

Nun ist es aber noch nicht sichergestellt, ob hier wirklich eine Tautomerie vorliegt, insofern als es möglich ist, dass dem Thioharnstoffe nur eine der beiden Formeln zukommt. Auch die Frage der Desmotropie kann nicht ganz von der Hand gewiesen werden.⁴ Tritt doch der Thioharnstoff, wenn er aus Rhodan ammonium gewonnen wird, in Form von laugen Nadeln auf, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in die dicken rhombischen Krystalle übergehen, die als Kriterium der Reinheit gelten. Können nicht dabei solche geringfügige Umlagerungen, wie sie der Übergang einer desmotropen Form in die andere verlangt, auftreten, da doch die relativ bedeutende Umwandlung in Rhodan ammonium beim Stehen der wässerigen Lösung des Thioharnstoffes bei gewöhnlicher Temperatur vorsichzuehen scheint?

Beiträge zur Lösung dieser interessanten Frage, vor Allem die Erledigung jenes Theiles derselben, der sich auf die Ermittlung der Structur des Thioharnstoffes unter Anwendung von gelinde wirkenden Mitteln bei Vermeidung höherer Temperatur bezieht, stellte ich mir als Aufgabe.

¹ Ann. d. Ch., **249**, 31.

² Ber. d. d. ch. G., **22**, 2984.

³ Ann. d. Ch., **211**, 85.

⁴ Vergl. Hantsch, Ann. d. Ch., **250**, 262. Der dort angegebene zweite Schmelzpunkt des Thioharnstoffes (149°), den der geschmolzene und wiedererstarre Körper zeigt, ist der constante Schmelzpunkt des Systems Rhodan ammonium \rightleftharpoons Thioharnstoff.

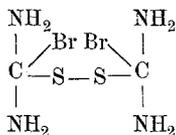
Kommt dem Thioharnstoffe die Constitution eines Thio-carbaminsäureimids oder Carboamidoimidomercaptans zu, so ist zu erwarten, dass er sich Oxydationsmitteln gegenüber wie ein Mercaptan verhalten und je nach Umständen ein Disulfid oder vielleicht sogar eine Sulfosäure liefern wird.

Ich habe zuerst diese Oxydationen, und zwar in saurer Lösung unter Anwendung verschiedener Mittel vorgenommen.

I. Oxydation des Thioharnstoffes mit Hilfe von Jod.

Trotzdem diese Versuche fast eine Wiederholung jener von Claus¹ erscheinen, so habe ich sie doch ausgeführt, weil man im Jod ein weit weniger energisches Mittel vor sich hat, als in den von Claus benutzten anderen Halogenen, und eben dieses auch leichter eine Beurtheilung des Verlaufes der Reaction in quantitativer Hinsicht zulässt.

Claus erhielt bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf concentrirte alkoholische Lösungen, unter besonderen Verhältnissen auch auf eine Mischung von Thioharnstoff mit zur Lösung unzureichenden Wassermengen Substanzen, die er als Chlor-, beziehungsweise Bromthioharnstoff bezeichnet, und die beste Ausbeute, wenn er auf 1 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. Brom anwandte. Dem so erhaltenen Körper gab er die empirische Formel $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Br}_2$ und fasst ihn als Additionsproduct besonderer Art auf:



Ich vollführte die Einwirkung von Jod auf eine kalte wässrige Thioharnstofflösung in grosser Verdünnung und verfolgte sie titrimetrisch. Die erstere Lösung enthielt 1·002 g in 100 cm³, die verwendete Jodlösung war 0·0701-normal. Würde 1 Mol. Thioharnstoff 1 At. Jod verbrauchen, so würden 10 cm³ der Thioharnstofflösung 18·8 cm³ Jodlösung nöthig haben.

Zu 10 cm³ der Thiolösung wurde solange Jodlösung zugefügt, bis Jodkaliumstärkekleister freies Jod anzeigte. Das war beim

¹ Ann. d. Ch., 179 135.

15. Cubikcentimeter eingetreten. Die Flüssigkeit blieb selbst nach einem grösseren Zusatze von Jod völlig klar; auch nach längerem Stehen fand keine weitere Jodabsorption statt.

Da es wohl denkbar war, dass das Auftreten von freier Jodwasserstoffsäure in Folge der Reaction zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den reagirenden Körpern führt, so versuchte ich die frei werdende Säure successive theilweise durch Natriumbicarbonat abzusättigen. Doch führte das nicht zum Ziele, denn je grösser die Menge des in Reaction getretenen Jods war, somit je mehr des Reactionsproductes entstanden war, ein desto grösseres, schwer zu ermittelndes Säurequantum ist nöthig, um die Zersetzung des in Lösung befindlichen Körpers zu verhindern. Ist eine Säuremenge unzureichend, so tritt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung von Schwefel auf. Aber selbst da ist es nicht möglich, über den Betrag von 15 cm^3 hinauszugehen.

In den ohne Zusatz von Natriumbicarbonat erhaltenen Lösungen ist nun leicht die Existenz eines Körpers nachzuweisen, der auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel entsteht und der sich durch sein sehr schwer lösliches Nitrat kennzeichnet. Versetzt man diese Lösungen mit einer kalt gesättigten Kalilösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse, kleine Krystalle des erwähnten Nitrats aus, von denen unten die Rede sein wird.

II. Oxydation mit Hilfe von Kaliumpermanganat.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine mit Schwefel- oder Salpetersäure versetzte wässrige Lösung von Thioharnstoff vollzieht sich unter Erwärmung und rascher Entfärbung der zuffliessenden Chamäleonlösung. Nach Zusatz einer gewissen Menge des Oxydationsmittels bleibt die Färbung bestehen, oder besser gesagt, sie verschwindet nur sehr langsam, während dessen sich die Flüssigkeit trotz Säureüberschuss schwach bräunlich färbt; die völlige Entfärbung tritt nicht mehr ein.

Wird die Flüssigkeit nun erwärmt, so scheidet sich Schwefel ab; ich arbeitete daher zur Vermeidung des Einflusses der Reactionswärme unter Eiskühlung.

Verwendet wurde eine Lösung, die in 100 cm^3 $5\cdot071\text{ g}$ Thioharnstoff enthielt. Die Chamäleonlösung war $0\cdot6619$ -normal. 1 g Thioharnstoff würde, wenn 1 At. Sauerstoff pro Molekül

desselben in Reaction tritt, $39 \cdot 75 \text{ cm}^3$ Permanganatlösung nöthig haben.

1. 10 cm^3 Thiolösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titirt, verbrauchten $22 \cdot 9 \text{ cm}^3$ KMnO_4 -L. oder $1 \cdot 13$ At. O. Aus dieser Lösung konnte durch Alkalinitrate ein Niederschlag erhalten werden, das Nitrat eines schwefelhaltigen Körpers; ich vollführte daher die weiteren Oxydationen in salpetersaurer Lösung.
2. 10 cm^3 Thiolösung, 6 cm^3 HNO_3 ($44 \text{ V.}\%_0$), $23 \cdot 25 \text{ cm}^3$ KMnO_4 , $0 \text{ H}_2\text{O}$, $1 \cdot 15$ At. O.
3. 10 cm^3 Thiolösung, 3 cm^3 HNO_3 ($44 \text{ V.}\%_0$), $22 \cdot 5 \text{ cm}^3$ KMnO_4 , $0 \text{ H}_2\text{O}$, $1 \cdot 12$ At. O.
4. 10 cm^3 Thiolösung, 20 cm^3 HNO_3 ($44 \text{ V.}\%_0$), $23 \cdot 4 \text{ cm}^3$ KMnO_4 , 20 cm^3 H_2O , $1 \cdot 16$ At. O.
5. 10 cm^3 Thiolösung, 10 cm^3 HNO_3 ($44 \text{ V.}\%_0$), $25 \cdot 1 \text{ cm}^3$ KMnO_4 , 100 cm^3 H_2O , $1 \cdot 24$ At. O.
6. 50 cm^3 Thiolösung, 50 cm^3 HNO_3 ($44 \text{ V.}\%_0$), $110 \cdot 55 \text{ cm}^3$ KMnO_4 , $0 \text{ H}_2\text{O}$, $1 \cdot 10$ At. O.

Aus allen Lösungen schied sich das schwer lösliche Nitrat aus; kurze Zeit nach ihrer Herstellung waren sie völlig frei von Schwefelsäure. 3. und 5. waren bräunlich gefärbt.

Die Übereinstimmung ist eine gute und beweist, dass, unabhängig von der Natur der Säure, vom Säuregehalte, wenn er nicht ein geringerer ist, als die einzelnen Stoffe zur Salzbildung bedürfen, und der Wassermenge, wenn diese ein gewisses Mass nicht überschreitet, wodurch die Reaction in eine andere Bahn gelenkt wird, stets ein und dieselbe Menge von Sauerstoff in Reaction tritt, somit immer ein und dasselbe Product oder mehrere Producte in demselben Verhältnisse auftreten.

Für die Darstellung des schwer löslichen Nitrats ist deshalb folgender Weg eingeschlagen worden: $5 \cdot 5 \text{ g}$ Thioharnstoff werden in 100 cm^3 Wasser gelöst und 110 cm^3 Salpetersäure vom sp. Gew. $1 \cdot 22$ zugegeben. Hierauf kühlt man in Eis und lässt eine Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung zufließen ($253 \cdot 5 \text{ cm}^3$ der obigen Concentration). Schon während des Einfließens der Chamäleonlösung findet die Ausscheidung des Nitrats statt. Man lässt noch etwa eine Stunde in Eis stehen, filtrirt, wäscht mit Eiswasser, bis das Filtrat auf Lackmuspapier kaum

mehr sauer reagirt. Aus den Waschwässern kann man durch Zusatz von stärkerer Salpetersäure noch eine kleine Menge des Nitrats gewinnen.

Die Ausbeute an dem durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier (und während drei Stunden) im Vacuum getrockneten Nitrat betrug bei verschiedenen Darstellungen 114 bis 123% vom Thioharnstoffe. Der Körper stellt farblose, kleine Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Lösung röthet Lackmuspapier kaum, wohl aber Lackmus-tinctur; beim Erhitzen zersetzt sie sich allmähig unter Schwefel-abscheidung. In verdünnter Salpetersäure ist die Substanz fast unlöslich und wird daher durch diese Säure aus der wässerigen Lösung abgeschieden; auch Alkohol löst sie nicht.

Unter Wasser zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit unter Gasentwicklung. Die trockene Substanz ist nur bei Temperaturen nahe bei 0° halbwegs beständig, über Null, besonders wenn sie noch Spuren von Salpetersäure enthielt oder unter der Flüssigkeit schon eine theilweise Zersetzung erfahren hat, zersetzt sie sich unter Aushauchen von Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit spontan und mit Heftigkeit unter Zurücklassung eines gelben Körpers. Sie kann desshalb nicht aufbewahrt werden.

Concentrirte Salpetersäure, wie auch solche von einer Dichte 1.22, oxydirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig; die Lösung enthält den gesammten Schwefel als Schwefelsäure.

Die wässerige, frische Lösung des Nitrats zeigt folgende Reactionen: Eisenchlorid gibt keine Färbung, ebensowenig Kupfersulfat. Silbernitrat verändert in der Kälte nicht, bei gelinder Wärme tritt Schwefelsilber auf, ebenso auf Zusatz von Ammoniak. Quecksilberoxyd entschwefelt nicht, erst nach Zusatz von Ammoniak, aber auch dann sehr langsam. Bei Zusatz von Natronlauge, Ammoniak, ja selbst Natriumacetat, wird Schwefel sofort, beziehungsweise nach einigen Augenblicken ausgeschieden.

Mit Rücksicht auf die hohe Zersetzlichkeit musste die Substanz für die Analyse immer frisch bereitet werden und durfte nach starkem Abpressen zwischen Filtrirpapier höchstens 2—3 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure verbleiben. Aber auch

dann war der Beginn der Zersetzung durch das Auftreten eines schwachen Blausäuregeruches wahrzunehmen.

Da sich die Substanz beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit, jedoch ohne eigentliche Explosion, unter Entwicklung von Untersalpetersäure zersetzt, so war die Elementaranalyse nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar. Eine Anzahl von Kohlenstoffbestimmungen verunglückte, und nur eine ungemein langsame, mehrere Stunden verlaufende Verbrennung gab annähernde Zahlenwerthe. Die Wasserstoffbestimmungen lieferten befriedigende Übereinstimmung. Die Bestimmung des Schwefels erfolgte durch Oxydation mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kalisalpeter. Die Salpetersäure wurde mit Hilfe von Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator titrirt.

- I. 0·8503 *g* gaben 1·4370 BaSO_4 , entsprechend 23·23% S.
 0·3754 *g* verbrauchten 20·1 cm^3 NaOH ($J_1 = 0\cdot1397$), entsprechend 47·12% HNO_3 .
 0·4658 *g* verbrauchten 35·0 cm^3 NaOH ($J_1 = 0\cdot1397$), entsprechend 47·24% HNO_3 .
- II. 0·4926 *g* gaben 0·1282 *g* Wasser, 0·1837 *g* CO_2 , entsprechend 2·89% H; 10·2% C.
- III. 0·4905 *g* gaben 0·1275 *g* Wasser, 0·1835 *g* CO_2 , entsprechend 2·90% H; 10·2% C.
 0·2866 *g* gaben 75·6 cm^3 N bei 18·0° und 734·0 *mm*, entsprechend 30·01% N.
- IV. 0·5274 *g* gaben 0·1416 *g* H_2O und 0·1864 *g* CO_2 , entsprechend 2·98% H; 9·64% C.
- V. 0·5270 *g* gaben 0·1449 *g* H_2O und 0·1844 *g* CO_2 , entsprechend 3·06% H; 9·54% C.
- VI. 0·5258 *g* gaben 0·1559 *g* H_2O und 0·1590 *g* CO_2 , entsprechend 3·29% H; 8·25% C.
 0·3008 *g* gaben 80·0 cm^3 N bei 20° und 752·5 *mm*, entsprechend 30·1% N.
- VII. 0·2718 *g* gaben 73·0 cm^3 N bei 19·8° und 752 *mm*, entsprechend 30·39% N.
- VIII. 0·5229 *g* gaben 0·1381 *g* H_2O , entsprechend 2·94% H.
 0·9254 *g* gaben 1·5585 *g* BaSO_4 , entsprechend 23·15% S.

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	—	10·2	10·2	9·64	9·54	8·25	—	—
H	—	2·89	2·90	2·98	3·06	3·29	—	2·94
N	—	—	30·01	—	—	30·1	30·39	—
S ¹	23·23	—	—	—	—	—	—	23·15
HNO ₃	47·12	47·24	—	—	—	—	—	—
				$\underbrace{\text{CSN}_2\text{H}_3\cdot\text{NHO}_3}_{8\cdot63\%}$	$\underbrace{\text{CSN}_2\text{H}_3\cdot\text{NHO}_3}_{8\cdot70\%}$	$\underbrace{\text{CSN}_2\text{H}_2\cdot\text{HNO}_3}_{8\cdot75\%}$		
verlangen:				C	8·63%	8·70%	8·75%	
				H	3·60	2·90	2·19	
				N	30·22	30·44	30·66	
				S	23·02	23·19	23·36	
				HNO ₃	45·32	45·65	—	

Die Formeln

Die Zahlen für N und S lassen erkennen, dass eine tiefer eingreifende Zersetzung des Thiobarnstoffes nicht stattgefunden hat. Die Wasserstoffbestimmung, die allein unter den drei Formeln entscheiden kann, führt unzuweideutig zur Formel $\text{CSN}_2\text{H}_3\cdot\text{HNO}_3$ oder richtiger $(\text{CSN}_2\text{H}_3)_2(\text{HNO}_3)_2 = 2\text{CSN}_2\text{H}_4 + 2\text{HNO}_3 - \text{H}_2$.

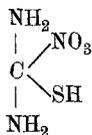
Diese Verbindung ist wohl mit der von Mac Gowan² aus dem Dischwefelbarnstoffchlorid (von Claus) und Salpetersäure dargestellten und auch aus den Mutterlaugen vom Thiobarnstoffnitrate, vielleicht in Folge

¹ Eine mehrere Tage im Vacuum gestandene Probe gab: 21·84% S und 46·29% HNO₃.

² J. pr. Ch., 33, 190.

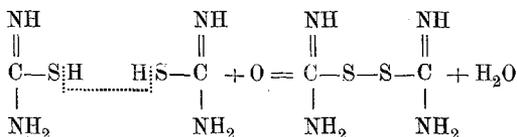
eines Gehaltes der Salpetersäure an salpetriger Säure, erhaltenen identisch, wenn sie auch dieser Chemiker als „ziemlich beständig“ anspricht.

Für die Bildung dieses Körpers eine ähnliche Deutung anzunehmen, wie sie Claus für die Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoff gegeben hat, ist nicht zulässig, man würde denn dem salpetersauren Thioharnstoffe die Formel



geben.

Sie erscheint vielmehr als notwendige Folge der unsymmetrischen Formel des Thioharnstoffes:



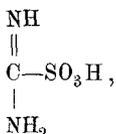
Dieser Körper, das Carboamidoimidodisulfid, ist nur in Verbindung mit stärkeren Säuren halbwegs beständig. Die freie Substanz oder die Salze mit schwächeren Säuren (Essigsäure) erleiden sehr bald einen Zerfall, wie man ihn bei Disulfiden organischer Körper antrifft. Während jedoch die Disulfide der aliphatischen Reihe erst bei erhöhter Temperatur, z. B. bei der Destillation, Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfahren, zeigt der vorliegende Körper in wässriger Lösung dieses Verhalten schon bei Zimmertemperatur.

Die Ausbeute an einem solchen Körper müsste, wenn er allein sich bilden würde, 181·6% vom Thioharnstoffe sein. Da nur bis 123% erhalten worden sind, so entstanden 67·6% der Theorie.

Der sehr gleichmässige Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation macht es höchst wahrscheinlich, dass bei der Oxydation ausser dem schon beschriebenen noch und nur noch ein zweiter Körper von constanter Zusammensetzung auftritt. Da nun 67·6% der Moleküle Thioharnstoff nur $67\cdot6 \times 0\cdot5$ Atom Sauerstoff brauchen, 100 Moleküle des ersteren aber nach den Versuchen

115 Atome Sauerstoff benöthigten, so verbleiben für die $32 \cdot 4\%$ der Moleküle noch $81 \cdot 2$ Sauerstoffatome oder $2 \cdot 5$ Atome Sauerstoff pro Molekül Thioharnstoff. Da mit Rücksicht darauf, als nicht die ganze Menge des gebildeten Disulfidnitrats gewonnen worden ist, diese Zahl von $2 \cdot 5$ Atomen eher zu klein als zu gross ist, so ist es wahrscheinlich, dass der zweite Körper, der bei der Oxydation aus Thioharnstoff entsteht, durch 3 Atome Sauerstoff gebildet wird. Unter dieser Annahme sollte die Ausbeute an Disulfidnitrat 74% der Theorie sein.

Dieser zweite Körper müsste die von mir erwartete Carboamidoimidiosulfonsäure.



sein und sich in den Mutterlaugen vom Disulfidnitrat finden.

Wird diese Mutterlauge erhitzt, so tritt nur geringe Schwefelabscheidung auf; erhitzt man sie mit Baryumcarbonat oder verdünnten Alkalien, so lässt sich in der Lösung viel Schwefligsäure finden.

Um einen Anhaltspunkt für diese Ansicht zu finden, bestimmte ich die Menge der schwefligen Säure, welche aus dem Filtrate abspaltbar ist. Ein allerdings schon einige Tage gestandenes, somit schwefelsäurehaltiges Filtrat von der Oxydation von $6 \cdot 4$ g Thioharnstoff, wobei 123% Disulfidnitrat erhalten worden waren, wurde mit Baryumcarbonat gekocht, der Niederschlag, der viel Sulfit enthielt, der Titration mit Jodlösung unterworfen.

Es wurden darin $0 \cdot 396$ g Schwefel als SO_2 gefunden, während das Filtrat in Summa $0 \cdot 85$ g Schwefel enthalten konnte. Trotz des längeren Stehens, wobei stets reichliche Schwefelsäurebildung auftritt, und der Verluste an Baryumsulfit, in Folge der Löslichkeit desselben in den grossen Mengen Wasser, die zur Entfernung des Baryumnitrats aus dem Niederschlage aufgewendet werden müssen, konnten somit noch gegen 50% der vorhandenen Schwefelmenge in der Form des Schwefeldioxyds nachgewiesen werden. Diese entstammt höchstwahrscheinlich einer Sulfosäure obiger Zusammensetzung, die schon beim Erhitzen mit schwachen Basen in wässriger Lösung eine Zersetzung erfahren wird, wie sie aromatische Sulfosäuren erst beim Schmelzen mit Alkalien erleiden.

Eine Gewinnung dieser Sulfosäure aus der Lösung scheiterte bisher an der leichten Zersetzbarkeit derselben und der Schwierigkeit der Entfernung der verschiedenen anorganischen Salze.

3. Oxydation mit Kaliumchlorat.

Die Menge des Oxydationsmittels war so gewählt, dass auf 1 Mol. Thioharnstoff 3 Atome Sauerstoff (zur eventuellen Bildung einer Sulfosäure) kamen. 2·19 g Thioharnstoff wurde in 50 cm^3 Wasser gelöst, viel Salzsäure zugegeben und zu dieser kalten Lösung eine kalt gesättigte Lösung von 3·48 g Kaliumchlorat (berechnet 3·53) hinzugefügt. Es trat keinerlei Gas- oder Wärmeentwicklung auf, ebensowenig Schwefelabscheidung. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte war noch viel unzersetztes Kaliumchlorat vorhanden. Schwefelsäure war in der Lösung erst nach dem Erhitzen nachzuweisen. Die Reaction ging jedoch nicht in dem gewünschten Sinne vor sich. In der Kälte verläuft sie zu langsam, eine Temperaturerhöhung bewirkt das Auftreten tiefer gehender Zersetzungen.

Die durch Oxydation in der Kälte erhaltene Lösung gab auf Zusatz von Kaliumnitrat eine Abscheidung der Krystalle des Disulfidnitrats. Es spielt sich somit auch hier der Vorgang in dem gleichen Sinne wie in den zwei früheren Fällen ab.

Zu einer näheren Verfolgung lud dieses Oxydationsmittel nicht ein.

4. Oxydation mit salpetriger Säure.

1·1086 g Thioharnstoff waren in 100 cm^3 der Lösung enthalten. Zur Oxydation diente eine Natriumnitritlösung, welche 0·10398-normal war. Unter der Voraussetzung, dass die salpetrige Säure oxydirt, indem sie selbst zu Stickoxyd wird, und der Annahme, dass 1 Mol. Thioharnstoff 0·5 Atome Sauerstoff benötigt, entspricht 1 cm^3 der Nitritlösung 7·9025 mg Thioharnstoff, somit 10 cm^3 der Thioharnstofflösung 14·03 cm^3 Nitritlösung.

10 cm^3 der Thioharnstofflösung wurden mit Salpetersäure angesäuert, mit der Nitritlösung titirt und der Endpunkt der Reaction durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkekleisterpapier ermittelt; er ist schwer zu erkennen. Die Flüssigkeit färbt sich braungelb (nach dem 5. Cubikcentimeter am tiefsten), es entwickeln sich Gasblasen; nach und nach verblasst die Färbung. Verbraucht wurden: 8·1—8·2—8·6 cm^3 Nitritlösung. Die titrirte

Lösung enthielt keine Schwefelsäure und kein Rhodan¹; nach einiger Zeit setzte sie Disulfidnitrat in schönen Kryställchen ab.

Aus dem Verhältnisse $\frac{8 \cdot 10}{14 \cdot 03}$ ergibt sich, dass 1 Mol. Thioharnstoff nur 0·288 Atome Sauerstoff verbrauchte.

Ein gleicher Versuch mit einer Baryumnitritlösung unter Anwendung von Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure, lieferte ein ähnliches Ergebniss. Statt 18·09 cm³ (für $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff) wurden: 10·2—10·25—10·40 cm³ der Nitritlösung benöthigt; es kommen somit hier auf 1 Mol. Thioharnstoff 0·283 Atom O. Die Oxydation führt also auch hier zur Bildung des Disulfidnitrats; die Ausbeute ist weniger günstig als bei der Chamäleonmethode, indem nur etwa 50% des Thioharnstoffes der Disulfidbildung unterliegen.

5. Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in saurerer Lösung.

- a) 1·9 g Thioharnstoff wurden in 25 cm³ Wasser gelöst, 20 cm³ Salpetersäure (sp. Gew. 1·22) und 50 cm³ Wasserstoffsperoxyd (1·023 V. % H₂O₂; Theorie 39·7 cm³) zugegeben. Unter Erwärmung der Flüssigkeit schieden sich die feinen weissen, primatischen Krystalle des Disulfidnitrats aus, welche nach dem Waschen, Abpressen und Trocknen 2·95 g wogen, d. i. 155% des Thioharnstoffes oder 84·3% der Theorie. Das Filtrat enthielt noch viel Wasserstoffsperoxyd.
- b) Ferner führte ich auch einen Oxydationsversuch bei Gegenwart von Weinsäure aus, deren Menge zur Bildung eines Tartrats hinreichend war. Es schieden sich, selbst nach Zusatz von Alkohol, keinerlei Krystalle ab; nach einiger Zeit erfolgte jedoch Zersetzung unter Ausfällung von Schwefel.
- c) 3 g Thioharnstoff in Gegenwart von 2·55 g Oxalsäure (0·83 g pro 1 g Thioharnstoff sind zur Bildung des neutralen Oxalats nöthig) in 50 cm³ Wasser gelöst, gaben auf Zusatz von 27·5 cm³ Wasserstoffsperoxydlösung (mit einem Gehalte

¹ Vergl. Claus, Ann. d. Chem., 179, 133.

von 2·47 V. % H_2O_2) eine klare Lösung, die nach einigem Stehen Schwefel in Häuten und lange weisse Nadeln eines Zersetzungsproductes des Disulfidoxalats, auf welches ich noch zurückkommen werde, abschied. Durch einen grossen Überschuss von Alkohol lässt sich aus der unzersetzten klaren Lösung nichts ausfällen.

- d) Die Analyse des Zersetzungsproductes lehrte, dass in ihm ein Bioxalat vorlag, wesshalb die Oxydation weiterhin bei Gegenwart von soviel Oxalsäure vorgenommen wurde, als zur Bildung eines saueren Oxalats nöthig war.

10 g Thioharnstoff werden mit 16·6 g Oxalsäure gemischt und mit 80 cm^3 Wasser übergossen; nachdem Sättigung der Lösung eingetreten ist, wobei noch ein Theil der Säure ungelöst bleibt, werden unter Wasserkühlung 130 cm^3 Wasserstoffsperoxyd (von 1·7 V. % H_2O_2) zugesetzt. Während des Zufließens des Superoxyds tritt völlige Lösung der Oxalsäure ein und nach $\frac{1}{4}$ Stunde beginnt die Ausscheidung von kleinen Büscheln nadel-förmiger Krystalle und Krystallaggregaten in den Formen des Kugelbaryts.

Nach 1 Stunde ist diese beendet. Die Krystalle werden abgesaugt. Erst nach etwa 10 Stunden begann sich das bis dahin klare Filtrat zu trüben und Schwefel sowie die schon oben erwähnten langen weissen Nadeln des Zersetzungsproductes abzusetzen (Vers. 1).

Bei Anwendung von Wasserkühlung waren in dem Reactions-producte vorherrschend die nadelförmigen Krystalle vertreten. Bei einem zweiten Versuche mit einer grösseren Menge von Thioharnstoff, wobei Eiskühlung benutzt wurde, traten wieder vornehmlich die kugeligen Aggregate auf.

Bei diesem zweiten Versuche erhielt ich aus 16·35 g Thioharnstoff und 27·2 g Oxalsäure 30·0 g des Krystallgemenges, also 184 % des Thioharnstoffes.

Die Krystalle sind in Wasser schwer löslich, die nadelförmigen weit leichter als wie die kugeligen. Ihre wässrige Lösung bleibt bei Zimmertemperatur ziemlich lange klar. Sie lässt sich (in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) ansteigend erwärmen und erst bei 60—65° findet Schwefelabscheidung ohne jegliche Gasentwicklung statt.

Eine bei circa 40—50° bereitete gesättigte Lösung gibt beim Erkalten, selbst nach dem Einstellen in Eis, keine Krystalle. Nach 48 Stunden war Zersetzung eingetreten. Zusatz von Alkali, Ammoniak oder Natriumacetat bewirken schon nach wenigen Augenblicken Ausfällung von dichten Schwefelmassen. In trockenem Zustande ist die Substanz sehr beständig. Von dem Producte der ersten Darstellung wurde eine Analyse vorgenommen.

0·9707 *g* lufttrockene Substanz verbrauchten bei der Titration mit verdünnter Natronlauge (0·1396-normal) unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator 66·9 *cm*³, entsprechend 53·15% Oxalsäure. Der während der Titration ausgeschiedene Schwefel, als auch der in der Lösung noch befindliche wurden durch überschüssiges Bromwasser oxydirt; ich erhielt 1·0765 *g* BaSO₄, entsprechend 18·72% S.

Wäre die Substanz einheitlich, so würden diese Zahlen jenen, die ein Körper: $[\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt, nämlich

$$53 \cdot 10\% \text{ Oxalsäure und } 18 \cdot 85\% \text{ S,}$$

am nächsten kommen.

Das Verhältniss von 1 Mol. Oxalsäure: 1 Atom S fordert 1 : 0·355, während 1 : 0·352 gefunden wurden.

Das Product der zweiten Darstellung lieferte nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen:

- I. 0·6982 *g* verbrauchten 55·0 *cm*³ Natronlauge und gaben 0·8818 BaSO₄.
 II. 0·5533 *g* verbrauchten 43·5 *cm*³ Natronlauge und gaben 0·7000 BaSO₄.
 III. 0·6149 *g* verbrauchten 48·1 *cm*³ Natronlauge.
 IV. 0·3379 *g* gaben 0·2446 *g* CO₂ und 0·1285 *g* H₂O, entsprechend 19·74% C, beziehungsweise 4·23% H.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\bar{\text{O}}$...	49·49	49·36	49·14	49·18%
S ...	17·36	17·39	—	17·49

$$\text{Verhältniss } \bar{\text{O}} : \text{S} = 1 : 0 \cdot 351 \\ 1 : 0 \cdot 352.$$

Nachdem ein Umkrystallisiren der Substanz nicht möglich war, so versuchte ich die Trennung der zwei Krystallarten durch die Behandlung mit Wasser, das, wie angegeben, die Nadeln bedeutend leichter löst.

Ich behandelte 1·4872 *g* Substanz von der ersten Darstellung mit soviel kaltem Wasser, bis die nadelförmigen Krystalle im Lösungsrückstande nicht mehr wahrzunehmen waren. Dazu waren 36·41 *g* Wasser nöthig. Die Lösung goss ich durch ein trockenes Filter und verwendete 34·15 *g* derselben zur Analyse. Der ungelöste Antheil, aus den kugeligen Aggregaten bestehend, wog 0·5633. Die wenigen im Lösungskölbchen zurückgebliebenen Krystallfitterchen wurden mit Natronlauge titrirt und ihr Gewicht aus der verbrauchten Lauge (1·1 *cm*³) ermittelt und ebenso wie das Gewicht 0·5633 vom ursprünglichen abgezogen.

Die Lösung, welche, wie eine Rechnung lehrt, 0·9094 *g* Substanz enthielt, verbrauchte 75·1 *cm*³ Natronlauge und gab 1·1635 *g* BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für (C(NH)NH ₂) ₂ S ₂ ·C ₂ H ₂ O ₄
\bar{O}	56·76%	54·55%
S	19·22	19·39
Verhältniss \bar{O} :S =	1:0·338	1:0·355.

Der rückständige Antheil, 0·5633 *g*, verbrauchte 42·7 *cm*³ Natronlauge und gab 0·7288 *g* BaSO₄.

Gefunden: 47·62% \bar{O} und 17·8% S
Verhältniss \bar{O} :S = 1:0·374.

Das Wasser hat also ausser der lösenden noch einer zersetzende Wirkung ausgeübt, indem es dem ungelöst gebliebenen Antheile der Krystalle einen Theil ihrer Oxalsäure entzog.

Aus den Analysenergebnissen lässt sich wohl nur der Schluss ziehen, dass die leichter löslichen nadelförmigen Krystalle, wenn nicht das wasserfreie Disulfidoxalat, so doch eine bei weitem wasserärmere Verbindung darstellen, als es die kugeligen sind.

Da somit eine Trennung nicht möglich war, so versuchte ich schliesslich durch Trocknung die wasserfreie Verbindung zu

erhalten. Zur Ermittlung der Trockentemperatur erhitzte ich 0·4920 g der lufttrockenen Substanz von der zweiten Darstellung bei verschiedenen Temperaturen im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz; nach je 1 Stunde wurde gewogen.

Nach 3stündigem Trocknen bei 45° waren 0·0463 g H₂O weggegangen, also 9·4⁰/₀,

darauf nach 2stündigem Trocknen bei 56° —

„ „ 1- „ „ „ 65 0·0004 g

„ „ 4- „ „ „ 75 0·0009

„ „ 2- „ „ „ 87 —

Der Gesamtverlust betrug 9·67⁰/₀ H₂O.

Eine höhere Temperatur als 87° hält die Substanz nicht mehr aus; nach 1/2stündigem Erhitzen auf 97° war sie in eine gelbe, halbgeschmolzene Masse verwandelt.

Für eine exacte Wasserbestimmung wurde die vacuumtrockene Substanz bei 55° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

3·1294 g verloren 0·2949 g oder 9·42⁰/₀ Wasser.

2·9787 „ 0·2804 „ 9·41 „

Rechnet man die, für die nur im Vacuum getrocknete Substanz (zweite Darstellung) erhaltenen, oben gegebenen Zahlen auf Grund des gefundenen Wassergehaltes auf wasserfreie Substanz um, so erhält man:

	Gefunden			Berechnet für [C(NH)NH ₂] ₂ S ₂ ·2C ₂ H ₂ O ₄
	I.	II.	III.	
Ö	54·63	54·53	54·25	54·55
S	19·17	19·20	—	19·39
C	—	21·79	—	21·8
H	—	3·50	—	3·0

Zur weiteren Bestätigung der Formel analysirte ich auch noch die bei 55° getrocknete Substanz, und zwar führte ich wieder die Oxalsäure- und Schwefelbestimmung aus, weil diese die Entscheidung am sichersten gewähren.

I. 0·5772 g verbrauchten 49·9 cm³ Natronlauge von angegebener Concentration.

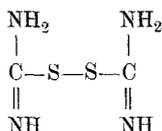
0·5342 g gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0·7616 BaSO₄.

II. 0·5310 g verbrauchten 45·8 cm³ Natronlauge.

0·4588 g gaben 0·6569 g BaSO₄.

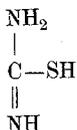
	Gefunden		Berechnet für Disulfidbioxalat
	I.	II.	
Ö	54·44	54·19	54·55
S	19·58	19·66	19·39.

Aus diesen analytischen Resultaten, zusammengenommen mit dem chemischen Verhalten dieses Körpers, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass er ein saureres Oxalat des Carboamidoimidodisulfids



ist, dessen Nitrat oben beschrieben wurden.

Versuche, die freie Base darzustellen, sind, wie aus den oben gemachten Angaben ersichtlich, missglückt. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Beweiskraft für die Constitution des Thioharnstoffes. Nachdem es mir auf fünf verschiedenen Wegen gelungen ist, durch Oxydation des Thioharnstoffes in saurerer Lösung Salze eines Disulfids zu erhalten, so glaube ich zur Annahme berechtigt zu sein, dass sich Thioharnstoff in saurerer Lösung oxydirenden Einflüssen gegenüber wie ein Mercaptan

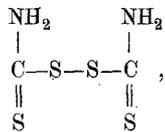


verhält.

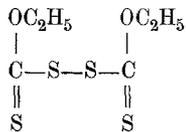
Es lässt sich zeigen, dass auch alle anderen, bisher bekannten Reactionen, sofern sie sich in saurerer Lösung vollziehen, entweder nur oder bedeutend einfacher unter Annahme dieser Formel interpretirt werden können.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass zwei diesem Disulfide nahestehende Körper schon seit längerer Zeit bekannt

sind. Der eine ist das von Hlasiwetz und Kachler¹ studierte Thiuramdisulfid



dessen von Debus beobachtete Bildung aus dithiocarbaminsauerem Ammoniak durch Brom oder Jod, wie die des zweiten Körpers, des Disulfids der Xanthogensäure oder Äthyldioxy-sulfocarbonat



aus xanthogensauerem Kalium und Jod (Desains) an die von mir angegebene Methode der Darstellung des Disulfids erinnert.

¹ Ann. d. Chem., 166, 137.