

Über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes

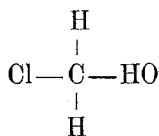
von

Franz v. Hemmelmayr.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1891.)

Die in Folgendem zu beschreibenden Versuche schliessen sich an die Entdeckung des Thiohydantoin¹ an und wurden dadurch veranlasst, dass von der Firma Mercklin & Lösekann in Hannover ein Präparat unter dem Namen „Chlormethylalkohol“ in den Handel gebracht wird, dem die genannte Firma die Constitution



zuschreibt.

So wie nämlich Thioharnstoff und Monochloressigsäure das Thiohydantoin (Glycolylthioharnstoff) geben, so konnte man erwarten, dass „Chlormethylalkohol“ und Thioharnstoff einen Methylthioharnstoff geben müssten.

Um nun vor allem Anderen ein Product von bestimmter Zusammensetzung zu haben, wurde der käufliche „Chlormethylalkohol“ einer Destillation unterworfen. Anfangs ging hiebei eine bei 68° siedende Flüssigkeit über, bald aber trat Zersetzung ein, wobei sich die bereits von Lösekann² beschriebenen

¹ Maly, Ann., 168, 133.

² Chem. Zeit. 14; 1408—1409.

weissen Krusten von Hexaoxymethylen absetzten. Da auf diese Weise nur sehr schlechte Ausbeuten zu erzielen waren, wurde die Destillation im luftverdünnten Raume unternommen, und es gelang auch auf diesem Wege, mehr als die Hälfte abzudestilliren, ohne dass nennenswerthe Zersetzung wahrgenommen werden konnte. Das so gewonnene Destillat liess sich dann bei vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit auch bei gewöhnlichem Drucke ziemlich gut destilliren und hatte dabei einen Siedepunkt von 68° . Eine Titrirung ergab einen Gehalt von $45 \cdot 22\%$ HCl, welche Zahl mit den von Lösekann¹ mitgetheilten Analysen übereinstimmt.

Diese Flüssigkeit, welche man ebensowohl als Chlormethylalkohol, wie auch als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Formaldehyd auffassen kann, wurde zu den folgenden Versuchen verwendet.

I. Einwirkung auf Thioharnstoff.

15 g Thioharnstoff wurden mit 15 g sogenanntem Chlormethylalkohol übergossen. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entbindung von Chlorwasserstoffgas trat Einwirkung ein, die durch schwaches Kühlen etwas gemässigt wurde. Das Reactionproduct bildete eine zähflüssige Masse, die beim Erkalten zu einem harten Kuchen erstarrte. Der überschüssige Chlormethylalkohol wurde theils durch Abgiessen, theils durch mehrfaches Abspülen mit Alkohol entfernt und hierauf das Ganze mit Wasser auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Anfangs löst sich Alles klar auf; bei weiterem Erwärmen scheidet sich eine reichliche Menge weisser, unlöslicher Flocken ab, die sich nach längerem Stehen noch vermehren.

Auch ohne Erwärmung kann man die Abscheidung dieses unlöslichen Körpers hervorrufen, wenn man die wässerige Lösung längere Zeit im Vacuum über Kalk stehen lässt.

Diese Erscheinung ist wohl dadurch zu erklären, dass man sich vorstellt, es bilde sich zuerst ein unbeständiges chlorwasserstoffsäures Salz, das erst später durch das Wasser zersetzt wird.

¹ Ibid.

Eine andere Möglichkeit wäre auch die, dass das schliesslich ausfallende Product ein Polymeres des ursprünglich entstandenen sei, etwa so, wie sich Formaldehyd beim Stehen langsam in Paraformaldehyd verwandelt. Ein Beweis für die letztere Annahme konnte nicht erbracht werden, da eine Moleculargewichtsbestimmung durch die Eigenschaften der Substanz gänzlich ausgeschlossen erscheint.

Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis er vollständig chlorfrei war, und hierauf im Vacuum getrocknet.

Nach dem Trocknen bildet die Substanz ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast gänzlich unlöslich ist.

So hinterliessen beispielsweise 50 cm^3 Wasser, welche durch 24 Stunden mit der Substanz digerirt wurden, beim Verdampfen bloss $0\cdot001\text{ g}$ Rückstand; es braucht demnach 1 Theil 50.000 Theile Wasser zur Lösung.

50 cm^3 einer ebenso gewonnenen alkoholischen Lösung hinterliessen $0\cdot0062\text{ g}$ Rückstand, entsprechend einer Löslichkeit von 1:8000.

Die mit den Producten zweier verschiedener Darstellungen vorgenommenen Analysen ergaben nachstehende Werthe:

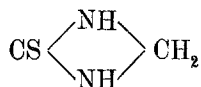
- I. 1. $0\cdot2633\text{ g}$, mit Bleichromat verbrannt, lieferten $0\cdot1189\text{ g}$ H_2O und $0\cdot2604\text{ g}$ CO_2 .
 2. $0\cdot2765\text{ g}$ gaben $79\cdot5\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 23° C . und 741 mm Barometerstand.
 3. $0\cdot1880\text{ g}$, mit Salpetersäure oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit BaCl_2 gefällt, gaben $0\cdot4993\text{ g}$ BaSO_4 .
- II. 1. $0\cdot2609\text{ g}$ gaben $0\cdot1155\text{ g}$ H_2O und $0\cdot2583\text{ g}$ CO_2 .
 2. $0\cdot4361\text{ g}$ gaben nach der Oxydation und Fällung $1\cdot1620\text{ g}$ BaSO_4 .

Demnach in 100 Theilen:

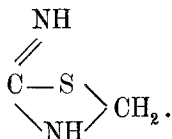
	I.	II.	Theorie für $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$
C	26·97	27·00	27·27
H	5·01	4·91	4·54
N	31·56	—	31·81
S	36·48	36·60	36·36.

Es hat demnach der Körper die Zusammensetzung eines Methylenthioharnstoffes, und will ich ihn auch künftig so bezeichnen.

Was die Constitution anbelangt, so kann man ihn entweder schreiben:



oder man kann mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Storch¹ über die Constitution des Thioharnstoffes, speciell über sein Verhalten in saurer Lösung, ihm auch die folgende Formel beilegen:



Für die letztere Formel könnte allenfalls der Umstand geltend gemacht werden, dass bei der später zu beschreibenden Zerlegung des Methylenthioharnstoffes in Thioharnstoff und Formaldehyd sich stets eine kleine Menge einer flüchtigen, schwefelhaltigen Substanz bildet, deren Geruch lebhaft an den von Sulfaldehyd erinnert.

In starken Mineralsäuren und Basen löst sich der Methylenthioharnstoff beim Erwärmen vollständig auf.

Er bleibt hiebei jedoch nicht unzersetzt, sondern zerfällt in Thioharnstoff und Formaldehyd. Eine Ausnahme macht nur die Salpetersäure, welche ihn vollständig oxydirt, wobei aller Schwefel in Schwefelsäure übergeht, wovon bei der Schwefelbestimmung auch Gebrauch gemacht wurde.

Um die Zersetzungsproducte durch Säuren genauer kennen zu lernen, wurde eine grössere Substanzmenge mit mässig verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung am Rückflusskühler erhitzt und hierauf der grösste Theil des Wassers abdestillirt.

Im Destillate fand sich Formaldehyd, wie durch mehrere Reactionen deutlich nachgewiesen werden konnte. Gleichzeitig waren Spuren einer flüchtigen, schwefelhaltigen Substanz von

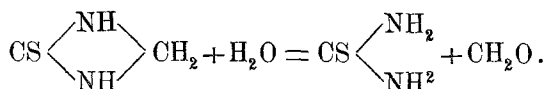
¹ Storch, Monatshefte f. Chemie, XI, 463 u. f.

an Sulfaldehyd erinnerndem Geruch übergegangen, so dass sich im Destillate nach der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure nachweisen liess.

Der Destillationsrückstand wurde durch Zusatz von BaCO_3 von der Schwefelsäure befreit, filtrirt und dann eingedampft. Die zurückbleibende Masse, die theils undeutlich krystallinisch und in Wasser löslich, theils amorph und unlöslich war, wurde mit Wasser ausgezogen, und dieser wässrige Auszug gab durch mehrere Reactionen bestimmt zu erkennen, dass er eine Thioharnstofflösung war.

Grössere, eventuell analysirbare Mengen von Thioharnstoff konnten nicht erhalten werden. Der Grund hiezu ist darin zu suchen, dass man entweder, wenn man den gesammten Aldehyd übertreiben will, sehr lange mit der immer concentrirter werdenden Schwefelsäure kochen muss, wobei der grösste Theil des Thioharnstoffes zerstört wird, oder aber den Aldehyd zum grossen Theile in der Flüssigkeit lassen muss, wo sich dann beim Eindampfen durch Wechselwirkung zwischen Thioharnstoff und Formaldehyd derselbe unlösliche Körper¹ bildet.

Organische Säuren bewirken diese Spaltung nicht, selbst Eisessig vermag den Methylenthioharnstoff nach anhaltendem Kochen nicht zu lösen, respective zu zersetzen. Doch ist ein theilweiser Zerfall schon bei längerem Kochen mit Wasser allein wahrzunehmen, und lässt sich dann deutlich Aldehyd nachweisen. Vollständig gelingt die Zersetzung durch Wasser allein nicht. Jedenfalls verläuft in allen diesen Fällen die Spaltung nach der Gleichung:



Oxydationsmittel wirken auf Methylenthioharnstoff energisch ein. Kaliumpermanganat wird sowohl in saurer, als auch in neutraler Lösung rasch entfärbt und lässt sich dann im Filtrate Schwefelsäure nachweisen.

Ähnlich wirken Bromwasser und Salpetersäure.

¹ Lüdy, Monatshefte für Chemie, X., 298.

Beim Erhitzen auf beiläufig 180° C. beginnt der Methylenthioharnstoff sich zu zersetzen, er lässt Ammoniak entweichen und schmilzt schliesslich gegen 200° C. zu einer braunen Flüssigkeit.

In seinem chemischen Verhalten sowohl, als auch in seinen sonstigen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen etc. hat dieser Thioharnstoff sehr viel Ähnlichkeit mit seinem nächsten Homologen, dem Äthylidenthioharnstoff, den Reynolds¹ aus Acetaldehyd und Thioharnstoff erhielt.

II. Einwirkung auf Harnstoff.

Je 8 g fein zerriebenen Harnstoffes wurden mit 8 g Chlormethylalkohol (nabezu die Hälfte mehr als die theoretisch nöthige Menge) zusammengebracht und das Gemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Der Harnstoff löst sich dabei allmähig auf, ohne dass eine so heftige Reaction wie beim Thioharnstoff eintreten würde. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer festen, durchscheinenden Masse, die mit Alkohol mehreremale zur Entfernung überschüssigen Chlormethylalkohols abgespült und dann mit Wasser behandelt wird. Durch gelindes Erwärmen und Umrühren vertheilt sich dieselbe in feinen weissen Flocken im Wasser, die nach dem Decantiren mit heissem Wasser andauernd gewaschen werden, bis jede Spur Chlor entfernt ist.

Man erhält sodann nach dem Trocknen etwas mehr als 7 g Substanz.

Das so erhaltene Product ist ein blendend weisses, lockeres Pulver von geringem specifischen Gewicht, das in seinem Aussehen sehr stark an Stärkemehl erinnert. Ebenso wie die aus Thioharnstoff erhaltene Substanz ist es in Wasser, Alkohol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ungemein schwerlöslich.

So gaben 25 cm^3 einer durch 24ständiges Digeriren gewonnenen wässerigen Lösung 0.0008 g Trockenrückstand, es braucht demnach 1 Theil 30.000 Theile Wasser zur Lösung.

25 cm^3 einer analog gewonnenen alkoholischen Lösung hinterliessen 0.0018 g Rückstand, es lösen also 14.000 Theile Alkohol 1 Theil der Substanz.

¹ Krit. Zeitschr., 1871, 325.

Die Analysen des Reactionsproductes lieferten folgende Resultate, welche von drei verschiedenen Darstellungen herühren:

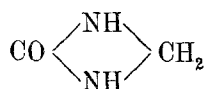
- I. 1. 0·2833 *g*, mit CuO zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0·1449 *g* H₂O und 0·3478 *g* CO₂.
2. 0·2541 *g* gaben 88·0 *cm*³ feuchten N bei 21° C. und 744 *mm* Barometerstand.
- II. 0·3065 *g* gaben 0·1610 *g* H₂O und 0·3720 *g* CO₂.
- III. 0·2734 *g* gaben 93·5 *cm*³ feuchten N bei 21° und 754 *mm* Barometerstand.

Demnach sind enthalten in 100 Theilen:

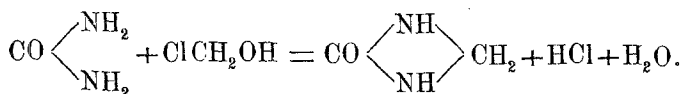
	I.	II.	III.	Theorie für C ₂ H ₄ N ₂ O
C	33·48	33·10	—	33·33
H	5·68	5·83	—	5·55
N	38·55	—	38·60	38·88
O (aus der Differenz)..	22·29	—	—	22·24.

Es hat der Körper daher die Zusammensetzung eines Methylenharnstoffes.

Die Constitutionsformel wäre dann:



und die Reactionsgleichung:



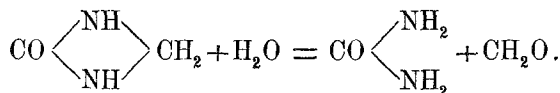
Beim Erwärmen mit starken anorganischen Säuren löst sich der Methylenharnstoff noch leichter als der Methylenthioharnstoff auf. Auch Salpetersäure löst ihn, ohne ihn anders zu verändern als wie die übrigen Säuren. Leitet man sogenannte gasförmige salpeterige Säure (wie man sie beim Erwärmen von As₂O₃ mit HNO₃ erhält) zu in Wasser vertheilten Methylenharnstoff, so wird er unter stürmischer Stickstoffentwicklung oxydirt.

Behufs Studiums der Spaltungsproducte wurde eine grössere Quantität mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und nach erfolgter

Lösung destillirt. Das wässerige Destillat gab schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung einen glänzenden Silberspiegel und auch noch andere Reactionen von Formaldehyd.

Der Destillationsrückstand wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Die zurückbleibende Masse mit wenig Wasser ausgelaugt, zeigte durch eine Reihe von Reactionen, dass sie aus gewöhnlichem Harnstoff bestand.

Es zerfällt also der Methylenharnstoff bei der Behandlung mit Säuren in Formaldehyd und Harnstoff, nach der Gleichung:



Organische Säuren bewirken diese Spaltung nicht, wohl aber bringt Wasser allein bei längerem Kochen obige Zersetzung zu Stande, wenn auch nur ganz allmählig.

In höherer Temperatur zersetzt sich der Methylenharnstoff ebenfalls, spaltet bei 200° Ammoniak ab und schmilzt schliesslich bei 240° zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur harzartigen Masse erstarrt, welche in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist.

Auch der Methylenharnstoff steht nicht vereinzelt da. Er bildet gewissermassen das erste Glied der seinerzeit von Hugo Schiff¹ als condensirte Harnstoffe beschriebenen Verbindungen und schliesst sich in seinen Eigenschaften am nächsten dem Äthylidenharnstoffe an.

Merkwürdig ist bei allen diesen Körpern ihre grosse Unlöslichkeit, wodurch sie sich von den anderen, meist ungewein leicht löslichen Harnstoffderivaten unterscheiden. Ob man es hier mit einfachen Verbindungen oder mit Polymeren zu thun hat, diese Frage ist vorderhand noch ungelöst und wird es wohl auch bleiben, bis es gelingen wird, eine Methode zur Moleculargewichtsbestimmung von nicht verdampfbaaren und unlöslichen Körpern zu finden.

¹ Annalen, 151, 186.

Lüdy,¹ von welchem die ersten Angaben über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes herkommen, theilt mit, dass Nencky diese Körper analog der Schiff'schen Reaction durch Einwirkung von Formaldehyd, er selbst aber durch Einwirkung von Monochloracetin erhielt. In allen diesen Fällen war die Ausbeute aber sehr schlecht, auch fehlen nähere Angaben über die Eigenschaften der Körper.

Bei meiner Reaction ist die Ausbeute sehr gut, vielleicht sogar zu einer quantitativen Harnstoffbestimmung anwendbar. Genauer hierüber kann ich einstweilen nicht mittheilen, werde aber vielleicht später noch einmal auf diesen Gegenstand zurückkommen.

¹ Monatshefte für Chemie, X., 297.