

Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff- und Guanidinderivate

(II. Mitteilung)

von

Privatdozent Dr. **V. v. Cordier.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Handelsakademie, Graz.

Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1913.

In den Monatsheften für Chemie, XXXIII, 759 bis 796, wurde über eine Reihe von Reaktionen zwischen Bromlauge einerseits und den verschiedensten Guanidin- und Harnstoffabkömmlingen andererseits berichtet. Da die auf diesen experimentellen Ergebnissen fußenden allgemeinen theoretischen Ansichten bezüglich der Wirkungsweise von Hypobromit noch verschiedene Lücken aufwiesen, wurde das Studium dieser Prozesse fortgesetzt, worüber in folgender Mitteilung gemacht werden soll. Vorerst ist es mir aber eine angenehme Pflicht, der hohen Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien dafür auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen, daß vorliegende Untersuchungen, ebenso wie die der I. Mitteilung, von ihrer Seite aus dem Legate Scholz so opferwillig subventioniert und unterstützt wurden.

Theoretisches.

Über die durch saure Gruppen (Tabelle I) substituierten Derivate ist im allgemeinen, die früheren Befunde bestätigend, dasselbe zu sagen, daß nämlich acidifizierende

Tabelle

Durch saure Reste substituierte

Nummer	Name	Formel	s ¹	V	b	t
1	Barbitur- säure	$ \begin{array}{c} \text{NH} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \quad \\ \text{NH} \quad \text{CH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \diagup \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \end{array} $	0·1972	17·3	738·8	17·2°
			0·2377	15·5	733·5	15·8
			0·2909	22·8	733·5	15·8
			0·2310	17·9	736·1	15·6
2	Violursäure (wasserfrei)	$ \begin{array}{c} \text{NH} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \quad \\ \text{NH} \quad \text{C} = \text{N} \cdot \text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CO} \end{array} $	0·2140	19·1	742·0	16·0°
			0·2598	23·6	737·0	19·0
			0·2997	30·4	745·4	19·0
			0·2460	19·6	735·5	19·8
3	Nitroso- guanidin	$ \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO} \\ \diagdown \quad \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \quad \\ \text{NH}_2 \end{array} $	0·1705	72·5	739·6	18·5°
			0·1473	64·4	737·0	19·0
			0·1743	74·0	745·4	19·0
			0·1580	69·1	737·9	15·5
4	Nitroso- methylharn- stoff, Schp. 123°C.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{N} \quad \text{NO} \\ \diagup \quad \\ \text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array} $	0·1300	38·7	729·3	21·0°
			0·1587	42·2	734·1	21·2
Wiederholt reagierte der Körper mit Na OBr unter						
5	Cyanacetyl- harnstoff, Schp. 207°C.	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \\ \text{CO} \quad \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array} $	0·2224	32·2	728·5	16·5°
			0·2135	33·4	731·8	16·1
			0·1748	26·8	731·4	17·0
			0·1789	25·8	739·4	17·0
			0·1972	33·8	732·5	15·2

¹ In den Tabellen ist: s = angewandte Substanzmenge, V = gefun-

I.

Harnstoffe und Guanidine.

Berechnet für 1N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
8·53	9·87	1	25	FrISCHE Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
8·53	7·35	1	24	Gebr. Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
8·53	8·81	1	3	FrISCHE Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
8·53	8·75	1	17	Gebr. Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
8·92	10·15	1	24	FrISCHE Lauge. Subst. gelöst. Kahlbaum.
8·92	10·12	1	22½	Gebr. « « « «
8·92	11·43	1	21	FrISCHE « « « «
8·92	8·82	1	24	« « « «
15·91	47·63	3	22	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
15·91	48·68	3	19	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
15·91	47·83	3	48	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
15·91	49·57	3	20	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
13·59	32·47	?	47	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
13·59	29·17	?	21	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
Explosion, daher waren keine weiteren Resultate zu erhalten.				
11·02	16·12	1½	17½	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
11·02	17·53	1½	23	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
11·02	17·10	1½	48	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. Zimmer-temperatur. Kahlbaum.
11·02	16·26	1½	24	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. Zimmer-temperatur. Kahlbaum.
11·02	17·59	1½	53	FrISCHE Lauge. Subst. im Röhrchen. Zimmer-temperatur. Umkrystallisiert.

denes Volumen N.

Nummer	Name	Formel	s	V	b	t
6	Methylacetyl- harnstoff, Schp. 180°C.	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	0·1513 0·1756 0·1369	— — —	— — —	— — —
7	Oxyharnstoff	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$	0·1594 0·1397 0·2035 0·2304 0·1649 0·1671 0·1296 0·1370	16·8 11·6 27·2 23·6 24·4 25·4 14·2 23·2	731·9 731·9 736·7 736·1 736·1 729·2 739·2 735·2	17·2° 17·2 12·8 16·8 13·2 18·2 16·6 16·6
8	Guanidin- sarkosin- chlorhydrat	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \cdot \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·1723 0·1204 0·1481	27·2 18·2 23·2	728·8 729·5 732·2	16·7° 16·5 17·0
9	Kreatin.	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CNH} \\ \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} \end{array}$	0·0931 0·0758 0·1573 0·2109	14·6 12·2 27·1 35·9	733·0 728·9 733·7 729·8	16·0° 18·5 15·1 16·5
10	Sarkosin	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	0·0938 0·1546	0·5 1·2	732·9 732·3	20·4° 20·0

Berechnet für 1N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
12·06	—	—	46	Frische Lauge. Subst. frei. Schuchardt. Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. Schuchardt. Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. Schuchardt.
12·06	—	—	120	
12·06	—	—	70	
18·42	11·70	1?	48	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Gebr. Lauge. Hüfner's Apparat. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Hüfner's Apparat. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Gebr. Lauge. Hüfner's Apparat. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Gebr. Lauge. Subst. in Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Subst. in Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
18·42	9·22	1/2?	24	
18·42	15·30	1	3 1/2	
18·42	11·60	1?	28 1/2	
18·42	16·91	1	26 1/2	
18·42	16·80	1	25	
18·42	9·8	1/2?	117	
18·42	19·02	1	21	
7·59	17·58	2	22	Frische Lauge. Subst. frei. } Nach Baumann, Gebr. « « « } Berl. Ber., 7, 1151, « « « « } dargestellt.
7·59	16·84	2	16	
7·59	17·49	2	46	
10·7	18·54	2	1/2	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt. Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
10·7	17·76	2?	4	
10·7	19·42	2	1	
10·7	19·03	2	3	
15·73	0·58	—	25	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum. Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
15·73	0·85	—	22	

Reste den Austritt von Stickstoff verhindern, wenn sie direkt an denselben gebunden sind, wie im Oxy-, Methylacetyl- und Cyanacetylharnstoff (Nr. 7, 6 und 5). Allerdings sind die Werte für die zweite Verbindung gleich Null, bei der letzten etwas größer, als einem Atom Stickstoff entspricht, aber diese Abweichungen von der Regel rühren von den außer dem Acetylrest vorhandenen (CH_3 -, respektive CN-) Gruppen her. Die CH_3 -Gruppe einerseits zeigt, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt wurde und in der Folge für die Alkylreste überhaupt noch ausführlicher besprochen werden wird, ein unregelmäßiges Verhalten, das eben hier auch wieder in Erscheinung tritt, die CN-Gruppe andererseits scheint mit Bromlauge auch, wenigstens teilweise unter Stickstoffabgabe zu reagieren; sind ja auch die Werte für diesen bei Cyanguanidin¹ zum Teil höher, als 2 Atomen N äquivalent wäre.

Violur- und Barbitursäure (Nr. 2 und 1) ordnen sich völlig zwanglos der seinerzeit geäußerten Ansicht unter, daß Derivate mit zweibasischen Säureresten als Substituenten, also zyklische Monoureide, einseitige hydrolytische Spaltung erleiden und infolgedessen doch ein Stickstoffatom abgeben. Besonders hervorzuheben wäre hier, daß in der Violursäure der Isonitrosoresst auf die Stickstoffabgabe keinen Einfluß ausübt, d. h. selbst keinen Stickstoff abspaltet, zum Unterschied von der Nitrosogruppe, wie im folgenden gleich erwähnt wird.

Bezüglich der Funktion des NO-Restes sind die Ergebnisse ziemlich unsicher. Während Nitrosoguanidin (Nr. 3) genau 3 Atome Stickstoff in Freiheit setzt, also auch aus der NO-Gruppe denselben elementar abzuspalten scheint, ist bei Nitrosomethylharnstoff (Nr. 4) ein Urteil nicht möglich, da nur bei zwei Versuchen zufällig ein fragliches, auf zwei Stickstoffatome halbwegs stimmendes Resultat zu erhalten gelang, bei allen anderen Proben aber, trotz besonderer Vorsichtsmaßregeln (starke Kühlung, kleine Substanzmengen im Röhrchen) die Verbindung mit Hypobromit stets unter heftiger

¹ L. c., p. 790 und 791.

Explosion reagierte. Daß die Nitrosogruppen die Stickstoffentwicklung einerseits nicht verhindern, steht im Einklang mit dem Verhalten von Nitroverbindungen (Nitroharnstoff, -guanidin und -urethan¹), die den abspaltbaren Stickstoff auch quantitativ abgeben; die erhöhte, mehr als 2 Atomen Stickstoff äquivalente Gasmenge ist andererseits erklärlich, wenn man die relativ große Labilität der NO-Gruppen in Betracht zieht; mit Rücksicht darauf kann, glaube ich, die Vermutung, daß Nitrosomethylharnstoff bei weniger stürmischer Reaktion, die sich leider nicht verwirklichen ließ, auch 3 Stickstoffatome abgeben würde, mit einer gewissen Berechtigung ausgesprochen werden. Allerdings wäre dabei auch wieder der störende Einfluß der Methylgruppe in Anschlag zu bringen.

Dasselbe dürfte bei Kreatin (Nr. 9) der Fall sein, in dem wir ausnahmsweise ein Guanidinderivat vor uns haben, das trotz des sauren Restes $-\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ seine 2 Stickstoffatome glatt abgibt. Für diesen Fall möchte ich im Hinblick auf die Reaktion des Glykocyamins² wohl mehr die mit dem sauren Radikal am selben Stickstoffatom hängende CH_3 -Gruppe verantwortlich machen als den Umstand, daß der Säurerest vom Amidostickstoff räumlich weiter entfernt ist als wie z. B. in der Oxalur-, Alloxansäure und ähnlichen Verbindungen, wenn auch seinerzeit beim Benzylcarbamid³ eine derartige sterische Beeinflussung angenommen wurde. Zwar wenn man die ganz ähnliche Konstitution der Hydantoinsäure⁴ und ihr Verhalten gegen Bromlauge in Betracht zieht, so scheint es, als ob räumliche Lagerungen dabei doch auch eine Rolle spielen würden, indem bei dieser Verbindung die gefundenen Stickstoffwerte eine Inkonstanz aufweisen, die beim Fehlen von Alkyl- (CH_3 -) Resten jedenfalls irgendeinen anderen Grund haben muß. Das eben Gesagte ist vielleicht eine andere Auffassung und Erklärung für die schon lang bekannte Tatsache, daß 1 Molekül Kreatin bei der Verseifung — und eine solche

¹ L. c., p. 776 und 792.

² L. c., p. 778 und 779.

³ L. c., p. 769.

⁴ L. c., p. 782.

geht bei dieser Reaktion jedenfalls auch vor sich — in 1 Molekül Sarkosin und 1 Molekül Harnstoff zerfällt, wodurch sich dann die beiden meßbar abgespaltenen Stickstoffatome leicht erklären lassen.

Bei früherer Gelegenheit¹ wurde schon die additionelle Verbindung Glycinguanidincarbonat besprochen und dabei als auffallend erwähnt, daß sie mit Hypobromit außer dem Guanidin- auch den Glykokollstickstoff abgibt, während ein molekulares Gemisch von Guanidincarbonat und Glykokoll nur den ersteren abzuspalten imstande ist. Um diese Erscheinung näher kennen zu lernen, wurde nun ein ähnlicher Körper, das Guanidinsarkosinchlorhydrat² (Nr. 8) in gleicher Weise untersucht. Wie die Tabelle zeigt, gibt die Doppelverbindung glatt nur 2 Atome N pro Molekül ab. Der geringe Überschuß entspricht noch lange nicht einem dritten Atom. Sarkosin allein (Nr. 10) entwickelt mit NaOBr unennbare Mengen des Gases, noch viel weniger als Glykokoll für sich; daher war es auch überflüssig, den entsprechenden Zersetzungsversuch mit dem molekularen Gemisch von Sarkosin und Guanidinchlorhydrat anzustellen. Es zeigt sich ja so schon, daß hier die Verhältnisse anders liegen, d. h. daß hier nicht so wie beim Glycinguanidincarbonat bei der Bildung der Doppelverbindung »irgendeine Substitution oder aber während des Zersetzungsprozesses eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten« anzunehmen wäre, sondern daß das Sarkosinguanidinchlorhydrat eine wahre Additionsverbindung ist, außer wenn nicht wieder die Methylgruppe den Austritt des Sarkosinstickstoffs verhindert.

Wenn bei den besprochenen Körpern irgendwelche neue Gesichtspunkte sich nicht ergeben haben, so bieten die Thioharnstoffabkömmlinge der Tabelle II im Verein mit denen der I. Mitteilung vielleicht einige, wie ich glaube, ganz interessante Einzelheiten.

Nachdem früher schon sieben verschiedene Sulfoharnstoffe³ mit Bromlauge untersucht worden waren und bei keinem eine

¹ L. c., p. 770 und 771.

² Nach Baumann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 1151, dargestellt.

³ L. c., p. 784 und 785.

berücksichtigungswürdige Stickstoffabgabe konstatiert werden konnte, wäre eigentlich das Studium weiterer ähnlicher Körper überflüssig gewesen, wenn nicht der Methylenthioharnstoff (Nr. 21), der wegen seiner zyklischen Bindung untersucht werden sollte, gleich ein bisher nicht beobachtetes Verhalten gezeigt hätte. Dieser spaltete nämlich mit NaOBr ziemlich lebhaft, innerhalb der Fehlergrenzen genau ein Atom N ab. Daher wurde noch eine Reihe von Thioharnstoffderivaten mit offener Bindung untersucht (Nr. 11 bis 18), um die Reaktionsweise solcher Körper wenigstens einwandfrei und möglichst allgemein kennen gelernt zu haben. Alle diese Substanzen: *p*-Phenetidin-, sym. Diäthyldiphenyl-, *o*- und *p*-sym. Ditolyl-, *o*- und *p*-Tolyl-, Allylphenyl- und *p*-Chlorphenylthioharnstoff entwickeln, wie nach den ersten Befunden zu erwarten war, höchstens Spuren von Stickstoff.

Guanylthioharnstoffoxalat¹ (Nr. 19) spaltet allerdings ein, bei extrem langer Versuchsdauer (143 Stunden) aber auch nicht mehr als ein Atom Stickstoff quantitativ ab. Das ist aber vollständig in Übereinstimmung mit der schon früher festgestellten Tatsache, daß »Thioharnstoff und seine Derivate keine meßbaren Stickstoffmengen abgeben, was sich aber nur auf den Molekülkomplex, in dem sich der Schwefel gebunden befindet, bezieht« (vgl. Phenylguanylthioharnstoff²).

Im Anschluß daran wurde dann auch Selenharnstoff (Nr. 20) zersetzt und beim Selen ungefähr ein ähnliches Verhalten wie beim Schwefel in den Sulfoharnstoffen im allgemeinen konstatiert. Vielleicht ist der auf die Stickstoffabgabe hemmende Einfluß des Selens etwas geringer als der des Schwefels, denn aus Selenharnstoff wird doch bei-
läufig $\frac{1}{2}$ Atom N abgegeben.

Bei allen diesen Verbindungen ist demnach das Verhalten gegenüber Bromlauge ein normales.

Abnormal, d. h. abweichend von dem aller bisher untersuchten Verbindungen ist es aber jedenfalls beim Methylenthioharnstoff (Nr. 21), der, wie schon erwähnt, glatt ein

¹ Nach Bamberger, Ber. der Deutschen chemischen Ges., 16, 1460, dargestellt.

² L. c., p. 784 und 785.

Tabelle
Derivate des

Nummer	Name	Formel	<i>s</i>	<i>V</i>	<i>b</i>	<i>t</i>
11	Paraphenetidinthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0·1677	0	—	—
12	Sym. Diäthyl-diphenylthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	0·1692	0	—	—
13	<i>o</i> -sym. Ditolylthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	0·1389	0	—	—
14	<i>p</i> -sym. Ditolylthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	0·1441	0	—	—
15	<i>o</i> -Tolylthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2069	1·4	739·3	18°
16	<i>p</i> -Tolylthioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·1281	0	—	—

II.

Thioharnstoffes.

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
6·63	0	0	23	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
4·92	0	0	22	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
5·46	0	0	23	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
5·46	0	0	23	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
8·43	0·75	0	46	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
8·43	0	0	22	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.

Nummer	Name	Formel	s	V	b	t
17	Allylphenylthioharnstoff	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	0·1626	0	—	—
18	<i>p</i> -Chlorphenylthioharnstoff	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \\ \diagup \\ p - \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2027	1·1	724·0	17·0°
19	Guanylthioharnstoffoxalat	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	0·1929	9·8	736·4	19·5°
		$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2036	9·9	734·8	19·7
		$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2147	10·6	733·8	19·8
20	Selenharnstoff	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CSe} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2471	9·8	727·2	20·5°
		$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CSe} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·2969	14·0	731·9	19·8
		$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CSe} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·1947	11·9	730·9	18·1
21	Methylen-thioharnstoff	$\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	0·2766	27·3	741·7	15·7°
		$\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	0·2401	26·0	740·0	15·5
		$\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	0·2530	27·2	738·9	18·0
		$\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	0·2340	24·4	738·9	18·5

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
7·29	0	0	23	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum. Schp. 98° C.
7·55	0·59	0	48	FrISChe Lauge. Subst. frei. Kahlbaum. Ver- kohlt ganz.
5·73	5·63	1	143	FrISChe Lauge. Subst. frei. Nach Bam- berger, Berl. Ber., 16, 1460, dargestellt.
5·73	5·37	1	22 ¹ / ₂	
5·73	5·46	1	24	
11·38	4·32	?	24	FrISChe Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
11·38	5·19	1/2	48	Gebr. Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Schuchardt.
11·38	6·77	1/2	27 ¹ / ₂	FrISChe Lauge. Subst. frei. Schuchardt.
15·91	11·24	1?	69	FrISChe Lauge. Subst. frei. Schuchardt. Zersp. 200° C.
15·91	12·60	1	89	
15·91	12·05	1	64	
15·91	11·68	1?	64	

Atom Stickstoff abgibt, wenn zwar auch die Zersetzungsdauer außergewöhnlich lang gewählt werden mußte, was eben durch die lang anhaltende konstante Gasentwicklung bedingt war. In Parenthese sei hier gleich bemerkt, daß bei allen Zersetzungen die Dauer des Versuches ganz von der Gasabgabe abhängig gemacht und demnach ausgedehnt oder abgekürzt wurde. Dieses ganz und gar unerwartete und im ersten Moment fast nicht glaubhafte Ergebnis war natürlich Veranlassung, die Versuchsbedingungen peinlich genau durchzuprüfen. Nachdem von dem vorerwähnten Versuchspräparat (von Schuchardt in Görlitz bezogen) der Schmelzpunkt (angegeben 200° C., gefunden 200° C.) und damit seine Reinheit soweit festgestellt worden war, wurde eine quantitative Schwefelbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat lieferte:

0·2128 g Substanz gaben 0·5612 g Ba SO₄; daraus berechnen sich 0·0771 g S.
Somit:

In 100 Teilen:

	Für C ₂ H ₄ N ₂ S	
	berechnet	gefunden
S.	36·36	36·23

Nunmehr war an der Identität des Präparates mit Methylenthioharnstoff kein Zweifel. Es handelte sich nun noch darum, festzustellen, ob das mit NaOBr entwickelte Gas auch wirklich Stickstoff ist. Es wurde zu diesem Zwecke folgendermaßen verfahren: Die feste Substanz wurde in etwas größerer Menge als gewöhnlich in den Zersetzungsraum eines Hüfner'schen Apparates ein- und der noch freie Teil desselben unter dem Hahne mit Wasser angefüllt, die Birne, wie gewöhnlich, mit Bromlauge, dann aber auch die obere Schale und das darübergestülpte Rohr mit derselben Lösung beschickt.¹ So konnten hinaufgewirbelte Substanzteilchen auch noch hier zur Zersetzung gelangen.

Das erhaltene Gas wurde nun zum Teil in ein Eudiometer überführt, dazu ein gleiches Volumen elektrolytischen

¹ Sonst wurde das Gas immer über zehnpromzentiger NaOH aufgefangen. Diese kleine Änderung kann auf die Natur des entstehenden Gases gewiß keinen Einfluß gehabt haben.

Sauerstoffes gebracht und dann der Induktionsfunken einige Zeit hindurchschlagen gelassen. Dabei war nicht nur die dem Stickstoffdioxyd eigene Rotbraunfärbung, sondern auch mit Diphenylaminsulfat die Salpetersäurereaktion deutlich wahrzunehmen.¹ Der andere Teil des Gases sollte dazu dienen, noch auf andere Art direkt nachzuweisen, daß Stickstoff entstanden ist, und dann, ob nicht Kohlenwasserstoffe (wie z. B. C_2H_4 u. dgl. m.) denselben verunreinigen. Daher wurde es in einen

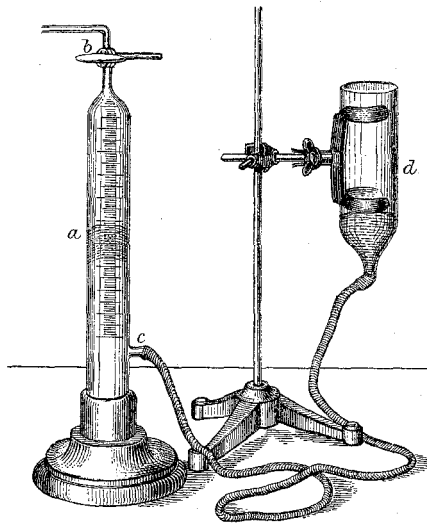


Fig. 1.

eigens hierzu konstruierten Apparat eingefüllt und dann einerseits über glühendes Magnesiumpulver, andererseits über körniges Kupferoxyd geleitet. Der kleine Gasometer (Fig. 1) besteht aus einem zylindrischen, in 100 cm^3 geteilten Glasgefäß (*a*) mit Holzfuß, das oben einen Dreiweghahn (*b*) und unten den Rohransatz (*c*) trägt, so daß es mittels eines Schlauches mit der Birne (*d*) kommuniziert. Das zu untersuchende Gas wird darin über destilliertem Wasser oder besser über Quecksilber abgesperrt.

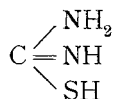
¹ Dies war die Methode, durch welche in weniger zweifelhaften Fällen der Stickstoff identifiziert wurde.

Zur Untersuchung auf Kohlenwasserstoffe wurde zuerst durch das ganze System, das aus einem Rohre mit Natronkalk+Chlorcalcium, ferner aus dem eben besprochenen Apparat, einem Rohre mit glühendem Kupferoxyd und reduzierter Kupferspirale, dann einem U-förmigen, mit Chlorcalcium gefüllten und schließlich aus dem gewogenen Natronkalkrohr bestand, trockener reiner Stickstoff geleitet; war die Luft vollständig verdrängt, wurde der Stickstoffstrom unterbrochen und durch geeignete Stellung des Dreiweghahnes sowie durch langsames Eintropfen von Sperrflüssigkeit in die Birne des Gasometers das fragliche Gas langsam über das glühende körnige Kupferoxyd getrieben. Zum Schlusse wurde nochmals Stickstoff durchströmen gelassen. Drei derartig ausgeführte Versuche ergaben bei Verwendung von 30 bis 50 cm^3 Gas Zunahmen des Natronkalkrohres von 0·0038, 0·0005, respektive 0 g. Nimmt man diese vollständig als CO_2 an, so würden sie 0·94, respektive 0·15 cm^3 C_2H_4 entsprechen, was natürlich zu vernachlässigen ist. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß daher Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen sind. Ebenso ist auch unter den herrschenden Versuchsbedingungen an das Vorhandensein eines anderen Gases (eventuell von SO_2 , H_2S , N_2O , CO usw.) nicht zu denken.

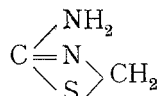
Bei der zweiten Versuchsserie wurde an die Stelle des Kupferoxydrohres eines mit Magnesiumpulver eingeschaltet und statt des Stickstoff- ein trockener Wasserstoffstrom zur Luftverdrängung verwendet. Sonst wurde so wie früher verfahren. Nach den Versuchen, die wieder mit 30 cm^3 Gas ausgeführt worden waren, war deutlich die Bildung von Magnesiumnitrid zu bemerken, das dann mit Wasser intensiv die Ammoniakreaktion gab. Damit war das Gas sicher als reiner Stickstoff identifiziert und bewiesen, daß Methylenthioharnstoff mit seinem zyklischen Bau befähigt ist, zum Unterschied von allen anderen Thioharnstoffderivaten mit offener Bindung, Stickstoff mit Hypobromit quantitativ abzugeben.

Steht das fest, so muß, glaube ich, notwendig gefolgert werden, daß in dieser Verbindung die beiden Stickstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, daß, mit anderen Worten,

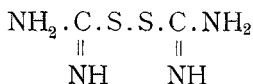
allem Anschein nach ihr die unsymmetrische Konstitution des Thioharnstoffes zugrunde zu legen wäre, und zwar diejenige, wie sie früher schon von Storch¹ und erst kürzlich wieder von Dixon und Taylor² angenommen wurde, d. h. der Methylenthioharnstoff würde sich von dem Körper:



ableiten und selbst dann vielleicht die Struktur:



haben. Es wäre diese Annahme in Einklang mit älteren Befunden von Storch³ und neueren von E. A. Werner.⁴ Ersterer wies schon nach, daß Thioharnstoff mit Oxydationsmitteln, z. B. Jod, in Formamidindisulfid:



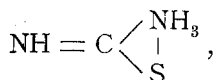
übergehen, also nach der tautomeren Form reagieren kann. Letzterer ergänzte diese Angaben dahin, daß je nach den Bedingungen salpetrige Säure den Thioharnstoff unter NO-Entwicklung in dieses Disulfid verwandelt oder (in essigsaurer Lösung) unter Stickstoffabgabe zersetzt. Leider ist hier keine quantitative Gasbestimmung angegeben worden. Auf Grund seiner weiteren Untersuchungen schreibt nun Werner dem Thioharnstoff unter Umständen eine ammoniumartige Konfiguration zu, nämlich:

¹ Monatshefte für Chemie, 11, 452. Vgl. auch Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, 12, 90.

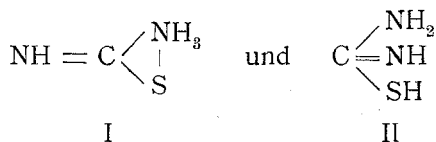
² Journ. chem. Soc. London, 101, 2502—2528, und Chemisches Zentralblatt, 1913, I, 1270.

³ Monatshefte für Chemie, 11, 452.

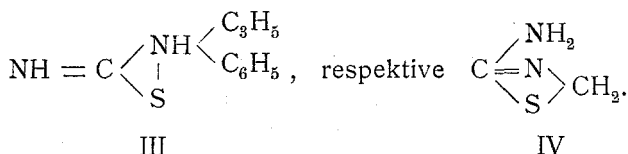
⁴ Journ. Chem. Soc. London, 101, 2180—2191, und Chemisches Zentralblatt, 1913, I, 793.



die sich aus der unsymmetrischen Form nach Storch durch Umlagerung bilden könnte. Es liegt nun, wenn man meine Zersetzungsversuche mit Bromlauge bei offen und zyklisch gebundenen Thioharnstoffen in Betracht zieht, der Gedanke nahe, die bisher übliche symmetrische Formel überhaupt zu vernachlässigen und die Derivate, die keinen Stickstoff abgeben, von der ammoniumartigen (I), den Methylthioharnstoff von der unsymmetrischen Form (II) abzuleiten. Es wären dann also für Sulfo-carbamid die beiden Konstitutionen anzunehmen:



und für die zwei Kategorien substituierter Thioharnstoffe vielleicht die folgenden Symbole: z. B. bei Allylphenylthioharnstoff (III), respektive bei Methylthioharnstoff (IV):



Dadurch würde sich auch ungezwungen die Abgabe von einem, respektive keinem Atom Stickstoff bei Behandlung mit Bromlauge erklären. Natürlich läßt sich zurzeit noch kein endgültiges Urteil darüber fällen und sollen daher in dieser Hinsicht noch andere, dem Methylthioharnstoff ähnlich zusammengesetzte Körper, wie z. B. Äthyliden- und Phenylthioharnstoff, untersucht werden.

In der Tabelle III sind die Harnstoff- und Guanidin-alkylderivate zusammengestellt, die auch schon zum Teil (sym. Dimethyl- und Monomethylharnstoff) von Biltz¹ zwar

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 43, 1996 ff.

mit Hypochlorit, von mir aber durchwegs mit Hypobromit zersetzt wurden. Wie die folgende kleine Übersicht zeigt, die auch hierhergehörige Körper, soweit sie in der I. Mitteilung untersucht wurden, enthält, ist bei diesen Verbindungen eine Regelmäßigkeit in der Stickstoffabspaltung absolut nicht aufzufinden.

Substanz	Abgespaltene Atome N		Substanz	Abgespaltene Atome N
CH ₃ -Guanidinnitrat *	1	—	C ₂ H ₅ -Harnstoff	2
CH ₃ -Biguanid *	3	—	Sym. (C ₂ H ₅) ₂ -Harnstoff	1?
Saures CH ₃ -Biguanid-sulfat *	3	—	Tertiärer C ₅ H ₁₁ -Harnstoff	2
CH ₃ -Harnstoffnitrat ..	1	1/2 ? ²	Methylenharnstoff . . .	1
Sym. (CH ₃) ₂ -Harnstoff	1/2—1	0—1 ²	Äthylidenharnstoff ..	0
Asym. (CH ₃) ₂ -Harnstoff *	2	—	Acetylenharnstoff * ..	1

Diese Variabilität der Resultate muß um so mehr auffallen, als ältere Literaturangaben über die Oxydation derartiger Körper, was die Zersetzungsprodukte anbelangt, eine gewisse Gesetzmäßigkeit aufzeigen, indem mit Salpetersäure z. B. Methylharnstoff³ in CO₂, N₂O, NH₃, NH₂.CH₃ und Nitromethan, sym. Dimethylharnstoff³ in CO₂, N₂O und CH₃.NH₂, asym. Dimethylharnstoff⁴ in CO₂ und Nitromethylamin, Trimethylharnstoff³ in CO₂, CH₃.NH₂ und Nitrodimethylamin und Tetramethylharnstoff³ in CO₂, NH(CH₃)₂ und Nitrodimethylamin zerfällt. Bei tertiärem Amylharnstoff⁵ verläuft die Oxydation mit HNO₃ allerdings etwas anders, da er in der Wärme gewöhnlichen Harnstoff ergibt. Geht die Oxydation mit Bromlauge bei diesem Körper im gleichen Sinne

¹ Die mit * bezeichneten Substanzen sind in der I. Mitteilung untersucht worden (l. c.).

² Biltz, l. c.

³ Franchimont, Rec. de trav. chim. de Pays Bas, 3, 220—229.

⁴ Zande, Rec. de trav. chim. de Pays Bas, 8, 233.

⁵ Wurtz, Ann. der Chemie, 139, 329.

Tabelle
Alkylsubstituierte

Nummer	Name	Formel	s	V	b	t
22	Methylharnstoffnitrat, Schp. 126·5° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·1723	19·2	739·3	16·6°
			0·2043	19·7	734·0	16·5
			0·2145	17·4	733·0	15·0
			0·2284	21·1	733·0	15·0
			0·1290	12·9	739·7	16·5
23	Sym. Dimethylharnstoff, Schp. 100·5° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	0·1607	10·4	734·0	15·8°
			0·2667	6·8	735·2	16·2
			0·0912	4·6	739·3	17·0
			0·1070	11·4	740·2	17·0
			0·2605	26·3	735·1	15·0
			0·1200	14·7	738·9	18·0
24	Äthylharnstoff, Schp. 92° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·0750	19·8	740·8	18·0°
			0·3010	63·8	735·7	16·4
			0·2328	66·3	738·0	16·7
			0·2345	65·7	738·0	16·7
			0·2309	54·2	729·5	15·9
			0·2723	77·1	729·5	15·9
			0·1442	32·4	728·2	15·8

III.

Harnstoffe.

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
10·22	12·40	1	45	Gebr. Lauge. Hüfner's Apparat. Kahlbaum.
10·22	10·82	1	40	} Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
10·22	9·11	1	48	
10·22	10·43	1	16	
10·22	11·30	1	18	Gebr. Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
15·91	7·26	1/2?	25	Frische Lauge. Hüfner's Apparat. Kahlbaum.
15·91	2·90	?	48	Gebr. Lauge. Hüfner's Apparat. Kahlbaum.
15·91	5·60	1/2?	47	Gebr. Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
15·91	12·03	1	72	Frische « « « «
15·91	11·42	1?	19	} Frische Lauge. Hüfner's Apparat. Kahlbaum.
15·91	13·74	1·	63	
15·91	29·68	2	68	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
15·91	23·83	?	41	} Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
15·91	32·12	2	22	
15·91	31·58	2	18	
15·91	26·24	2	47	
15·91	31·65	2	46	
15·91	31·16	2	20	

Nummer	Name	Formel	s	V	b	t
25	Sym. Diäthylharnstoff, Schp. 107° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0·1218	8·7	729·5	16·4°
			0·1720	23·0	728·1	15·5
			0·2045	0·3	726·6	15·8
			0·0726	3·2	726·6	15·8
26	Tertiärer Amylharnstoff, Schp. 150·5° C.	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0·1028	21·2	716·3	16·1°
			0·1195	25·6	731·1	15·2
			0·0889	14·6	725·7	17·0
27	Methylenharnstoff, Schp. 240° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	0·1687	37·4	740·0	16·2°
			0·2244	31·9	727·3	16·8
			0·2162	31·7	727·3	18·0
			0·1532	8·4	730·1	17·2
			0·1252	17·5	733·7	17·1
28	Äthylidenharnstoff, Schp. 154° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	0·1522	0	—	—
			0·0849	0	—	—

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
12·07	7·97	1?	41	} Frische Lauge. Hüfner's Apparat. Kahlbaum.
12·07	14·95	1	142	
12·07	0·16	0	23	} Frische Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
12·07	4·91	?	23	
10·85	22·59	2	42	Gebr. Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
10·85	24·07	2	67	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. Kahlbaum.
10·85	18·07	2	21	Frische Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
19·44	25·11	?	70	} Frische Lauge. Subst. frei. Schuchardt.
19·44	15·78	1?	138 ^{1/2}	
19·44	16·19	1?	138	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. Schuchardt.
19·44	6·09	?	168	Gebr. Lauge. Subst. frei. Schuchardt.
19·44	15·63	1?	113	Frische « « « «
16·28	0	0	46	Frische Lauge. Subst. frei. Kahlbaum.
16·28	0	0	25	Gebr. « « « «

vor sich, so wäre die Abgabe von 2 Atomen Stickstoff aus demselben ganz verständlich (Nr. 26).

Im Gegensatz zu den eben besprochenen lassen andere Literaturangaben die erhaltenen Resultate erklärlich und die Hoffnung, auch hier allgemein gültige Gesichtspunkte aufzustellen, leider aussichtslos erscheinen. So z. B. wird Monoäthylharnstoff¹ mit NaOCl oder HNO₂ in H₂O, C₂H₅.OH, CO₂ und N₂ zersetzt; dasselbe Ergebnis, zumindest für Stickstoff, wurde auch mit Bromlauge erhalten (Nr. 24). Von Acetylenharnstoff wird angegeben, daß er mit Säuren in Harnstoff und Hydantoin, mit Ba(OH)₂, also mit Basen, in Harnstoff (respektive in CO₂+NH₃) und Hydantoinensäure zerfällt.² Derart ist dann eben das seinerzeitige Resultat³ (Abgabe von einem Atom Stickstoff) zu erklären, da ja Hydantoinensäure mit Hypobromit⁴ unter Umständen ein Stickstoffatom in Freiheit setzen kann. Von Fall zu Fall vollständig geändert sind die Erfolge, die bei den übrigen hier angeführten Verbindungen erhalten wurden. Wenn man z. B. die Versuche mit Methylguanidin und Methylbiguanid, respektive seinem sauren Sulfat vergleicht, so harmonieren die Stickstoffwerte miteinander gar nicht. Dasselbe ist von Methyl- und Äthylharnstoff (Nr. 22 und 24) zu sagen, während der sym. Dimethyl- und Diäthylharnstoff (Nr. 23 und 25) so ziemlich konforme Stickstoffprocente liefern. Ganz unverständlich ist aber das Verhalten von Methylen- und Äthylidenharnstoff (Nr. 27 und 28). Während der letztere mit Bromlauge merkwürdigerweise gar nicht reagiert, gibt der erstere wie der Methylen-thioharnstoff ein Stickstoffatom ab. Es liegt infolgedessen nahe, hierbei an ähnliche Verhältnisse zu denken, wie sie für die Thioharnstoffe oben besprochen wurden. Möglicherweise ist es also auch hier die tautomere Form des Harnstoffes, die diese Erscheinung hervorruft, worauf schon seinerzeit⁵ hingewiesen wurde.

¹ Leuckart, Journ. für prakt. Chemie [2], 21, 25 (1880).

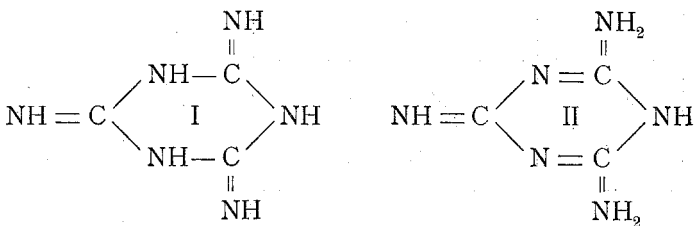
² Rheineck, Ann. der Chemie, 134, 219, und Widmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2480.

³ L. c., p. 788 und 789.

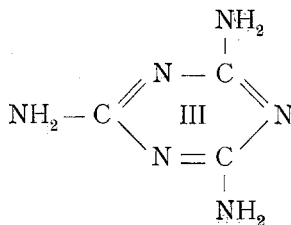
⁴ L. c., p. 782 und 783. ⁵ L. c., p. 768.

Die hinsichtlich der Alkylderivate gesammelten Erfahrungen resumierend, ist demnach festzustellen, daß eine Regelmäßigkeit in der Zersetzung mit Hypobromit, die von der Art, respektive Größe und Stellung der Substituenten abhängig wäre, nicht zu beobachten ist. Ich glaube daher, daß ein weiteres Sammeln von Versuchsmaterial in dieser Hinsicht überflüssig und kaum von mehr positivem Erfolg begleitet wäre.

Von allen Körpern der Tabelle IV ist wohl vielleicht das Melamin (Nr. 34) am meisten geeignet, einiges Interesse zu erwecken, da durch seine Reaktion mit Hypobromit, wie ich meinen möchte, hier ebenso wie beim Methylenthioharnstoff eine Entscheidung in der noch schwebenden Konstitutionsfrage getroffen werden könnte. In der Literatur finden sich für diese Verbindung bekanntlich drei tautomere Konstitutionsformeln, von denen die eine (I) mit den Resultaten meiner Zersetzungen ganz gut, die anderen (II und III) schwer oder gar nicht in Einklang zu bringen ist.



und



Während man nämlich nach Formel I das beobachtete, für höchstens ein Atom Stickstoff und da nur schlecht stimmende, äußerst langsam entwickelte Gasquantum verständlich fände, da ja keine unsubstituierte Amidogruppe im Molekül enthalten ist und das kräftige Oxydationsmittel NaOBr einen stickstoff-

Tabelle
Sonstige Harnstoff-

Nummer	Name	Formel	s	V	b	t
29	Harnstoff- quecksilber- oxyd	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot 3\text{HgO}$	0·1546	4·7	733·4	20·3°
			0·1790	5·4	733·1	20·3
			0·1924	5·9	733·4	18·0
30	Guanylharn- stoffnitrat	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·1519	23·4	732·9	16·3°
			0·1411	22·2	728·6	16·2
			0·1571	25·3	727·5	17·1
31	Piperyl- urethan, Schp. 211° C.	$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10} \end{array}$	0·2664	0	—	—
32	Phenyläthyl- harnstoff- chlorid.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	0·1837	0	—	—
33	Amino- guanidin- bicarbonat, Schp. 171·5° C.	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0·0600	13·3	739·5	16·5°
			0·1635	37·4	735·0	18·5
			0·1442	27·0	728·8	16·8
			0·1754	36·5	728·8	18·0
			0·0935	17·9	739·5	17·0

IV.

und Guanidinderivate.

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
1·97	3·34	2	22	Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. } Nach Liebig, Ann. der Chemie, 85, 291, dargestellt.
1·97	3·31	2	22	
1·97	3·41	2	2	
8·48	17·28	2	21	Frische Lauge. Subst. frei. } Nach Haag, Ann. der Chemie, 122, 25, dargestellt.
8·48	17·54	2	2	
8·48	17·85	2	21 ¹ / ₄	
7·29	0	0	24	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. Kahlbaum.
7·63	0	0	42	Frische Lauge. Subst. frei. Kahlbaum. Verharzt.
10·29	25·06	2?	45	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
10·29	25·46	2?	48	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. Kahlbaum.
10·29	20·83	2	47	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.
10·29	23·04	2	24	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. Kahlbaum.
10·29	21·58	2	24	Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. Kahlbaum.

Nummer	Name	Formel	s	V	b.	t
34	Melamin	$ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} = \text{C} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array} $	0·1676	13·9	731·5	16·5°
			0·2046	11·7	732·9	19·0
			0·1750	4·6	732·4	18·4
			0·5290	0	—	—
35	Chlor- guanidin, Zersp. 150° C.	$ \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} $	0·1278	25·2	732·9	15·1°
			0·1456	38·9	729·0	19·8
			0·2377	59·6	732·0	19·2
36	Oxaldiureid, Schp. 247° C.	$ \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{oder} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array} $	0·1083	12·5	739·0	19·3°
			0·1660	20·6	732·5	19·0
			0·2591	32·7	729·0	19·2
			0·3799	56·6	739·4	17·5
			0·2786	41·8	739·4	17·5
			0·2059	31·7	739·4	17·5

¹ Von hier an wurde das öfter unkrystallisierte Präparat angewendet.

Berechnet für 1 N in Prozent	Gefundener N in Prozent	Abgespaltene Atome N	Dauer in Stunden	Anmerkungen
11·11	9·27	?	168	Frische Lauge. Subst. frei. } Nach Smolka und Friedreich, Monatshefte für Chemie, 10, 91 und 93, dargestellt. Gebr. Lauge. Subst. frei. }
11·11	6·33	?	185	
11·11	2·91	0	114	
11·11	0	0	120	
14·98	22·23	?	65	Frische Lauge. Subst. frei. Nach Kamenski, Ber. der Deutschen chemischen Ges., XI, 1602, dargestellt. }
14·98	29·30	2	71	
14·98	27·70	2	72	
8·04	12·86	?	20	Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. } Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. } Gebr. Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. } Frische Lauge. Subst. frei. H ₂ O-Kühlung. } Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. } Frische Lauge. Subst. im Röhrchen. H ₂ O-Kühlung. } Nach Grimaux, Bull. de la Soc. chim. [2] 32, 120, dargestellt.
8·04	13·73	2	48	
8·04	13·88	2	25	
8·04	16·76 ¹	2	24	
8·04	16·88	2	26	
8·04	17·34	2	48	

haltigen Körper gewiß mit der Zeit unter Stickstoffabgabe zersetzt, wäre absolut kein Grund einzusehen, warum der Prozeß in der erwähnten trägen Weise ablaufen sollte, wenn tatsächlich Formel II oder III mit ihren zwei, respektive drei unveränderten Amidoresten Gültigkeit hätten, und warum dann nicht 2, respektive 3 Atome Stickstoff erhalten werden, da ja beide, respektive alle drei NH_2 -Gruppen im Melamin die gleichen Funktionen besitzen, wie sie denselben Radikalen in Harnstoffen oder Guanidinen gegenüber Bromlauge zukommt. Überdies gibt ja auch die 3- und 7-Methylharnsäure nach Biltz¹ mit ihrer der Form I ähnlichen Kohlenstoff-Stickstoffbindung den Stickstoff mit Hypochlorit sehr langsam und unvollständig ab. Zwar ist das Verhalten der Harnsäure selbst in dieser Hinsicht ein anderes, d. h. die Zersetzung geht bei ihr rascher und bis zur Abscheidung relativ größerer Mengen Stickstoffes vor sich, aber trotzdem möchte ich nicht anstehen, dem Melamin doch die Formel I zuzuschreiben.

Das Versuchspräparat, nach Smolka und Friedreich² dargestellt, wurde zunächst durch eine Elementaranalyse als solches identifiziert.

Diese ergab: 0·1534g Substanz, im offenen Rohre verbrannt, lieferten 0·1602g CO_2 und 0·0684g H_2O . Daher:

In 100 Teilen:

	Für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	
	berechnet	gefunden
C	28·57	28·42
H	4·76	4·97

Um von diesem Körper überhaupt eine meßbare Stickstoffmenge zu erhalten, mußte der Zersetzungsprozeß während 114 bis 185 Stunden vor sich gehen, offenbar ein Zeichen dafür, daß Bromlauge den ringförmig konstituierten Körper ungemein schwer zersetzt und daß eben keine intakten Amidoreste vorhanden sind. Bei einem dieser Dauerversuche wurden die

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 43, 1996 ff.

² Monatshefte für Chemie, 10, 91 und 93.

abgegebenen Stickstoffmengen sukzessive gemessen und in die Kurve (Fig. 2) als Ordinaten aufgetragen, während die Zeiten als Abszissen fungieren.

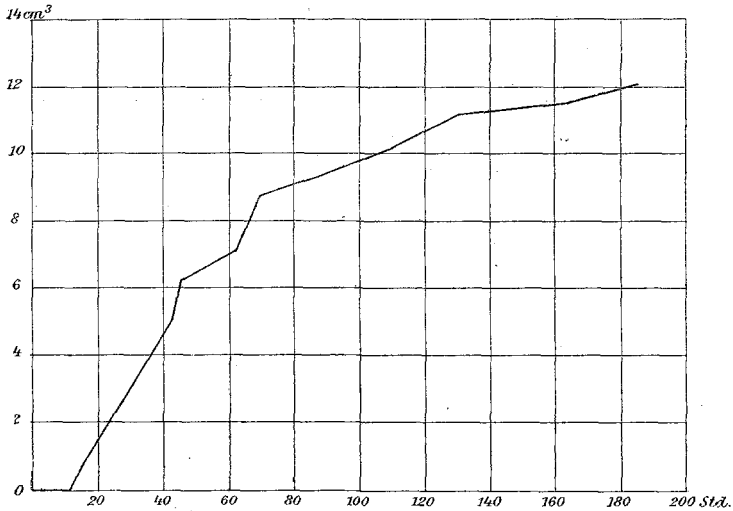


Fig. 2.

Die abgegebenen Gasquantitäten sind:

nach 13 Stunden 0	cm ³	nach 69 Stunden 8.7	cm ³
17½ 0.8		88 9.3	
21 1.4		111 10.2	
44 5.1		135 11.2	
47 6.2		167 11.5	
61 7.2		185 12.1	

Aus dem Verlauf der Kurve sieht man wohl ebenso zweifellos, daß das NaOBr längerer Zeit bedarf, das Melamin überhaupt anzugreifen, was gewiß nicht stattfinden würde, wäre der Körper nach Formel II oder III konstituiert. So glaube ich denn, in diesem Fall ein weiteres Beispiel gefunden zu haben, wo mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Reaktion mit Bromlauge auf die Art des Molekülbaues Schlüsse gezogen werden könnten. Es soll durch fernere experimentelle Untersuchungen getrachtet werden, noch andere derartige Fälle aufzufinden, um womöglich die Bromlauge-reaktion wenigstens für eine spezielle Kategorie von Verbindungen jenen an

die Seite stellen zu können, die schon zurzeit in Konstitutionsfragen zur Rate gezogen werden.

Die sonstigen Körper der Tabelle IV verhalten sich im allgemeinen normal, d. h. so, wie es nach den früheren Untersuchungen ähnlicher Verbindungen zu erwarten war. Nur das Chlorguanidin (Nr. 35), das nach Kamenski¹ dargestellt wurde (Zersetzungspunkt 150° C.) gab, zum Unterschied von der entsprechenden Bromverbindung,² seinen ganzen abspaltbaren Stickstoff, wenn auch sehr langsam (65- bis 72stündige Einwirkungsdauer) ab. Die Reinheit des Präparates geht aus einer Chlorbestimmung hervor:

0·1794 g Substanz gaben 0·2721 g AgCl. Daher:

In 100 Teilen:

	Für $\text{CH}_4\text{N}_3\text{Cl}$	
	berechnet	gefunden
Cl	37·96	37·94

Um dieses vorläufig noch als unregelmäßig zu bezeichnende Verhalten zu erklären, soll versucht werden, einen Jodharnstoff oder ein Jodguanidin darzustellen und zu zersetzen; vielleicht gibt diese Verbindung dann überhaupt keinen Stickstoff ab, was dann als eine mit der Reaktionsfähigkeit der Halogene parallel laufende Erscheinung anzusehen wäre.

Phenyläthylharnstoffchlorid (Nr. 32) und Piperylurethan (Nr. 31) zeigen gar keine Gasentwicklung, ersteres in Übereinstimmung mit allen Derivaten, in denen Phenylreste als Substituenten enthalten sind, letzteres wahrscheinlich deshalb, weil wohl der Pyridinring wie der Benzolkern die Stickstoffabgabe zu verhindern scheint.

Daß aus Guanylharnstoffnitrat³ (Nr. 30) sowie aus Amidoguanidinbicarbonat (Nr. 33) je 2 Atome Stickstoff austreten, ist in Kongruenz mit dem Verhalten von Biuret,⁴

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 11, 1602.

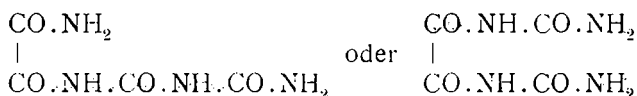
² L. c., p. 788 und 789.

³ Nach Haag; Ann. der Chemie, 122, 25, dargestellt.

⁴ L. c., p. 779.

respektive Semicarbazid.¹ Im ersteren sind es jedenfalls die Stickstoffatome der beiden endständigen, im letzteren die der einen endständigen und der substituierend eingetretenen NH_2 -Gruppe, welche abgespalten und quantitativ gemessen werden können.

Dem Guanylharnstoffnitrat, respektive Biuret ganz ähnlich verhält sich das Oxalyldiureid (Nr. 36), das nach Grimaux² dargestellt wurde (Schmelzpunkt: angegeben 240 bis 260°, gefunden 247°). Es gibt wie die beiden anderen Körper 2 Stickstoffatome jedenfalls aus den beiden endständigen Amidoresten ab. Die mittleren werden dagegen zweifellos von den sauren CO-Gruppen am Austritt in elementarer Form verhindert. Dieses Verhalten ist nach beiden derzeit in Betracht zu ziehenden Formeln,³ nämlich:



erklärlich. Eine Entscheidung, welche die wahrscheinlichere ist, kann daher in diesem Falle durch die Bromlauge-reaktion nicht getroffen werden. Eine Elementaranalyse ergab die Reinheit des dargestellten Präparates.

0·2158g Substanz lieferten 0·2170g CO_2 und 0·0711g H_2O . Daher:

In 100 Teilen:

	Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$	
	berechnet	gefunden
C	27·58	27·38
H	3·50	3·66

Das Harnstoffquecksilberoxyd (Nr. 29) schließlich, nach Liebig⁴ gewonnen, ist gewissermaßen als Gegenstück zu den salzartigen Verbindungen von Harnstoff, respektive Guanidin mit anorganischen und organischen Säuren⁵ unter-

¹ L. c., p. 795.

² Bull. de la Soc. chim. de France (2), 32, 120 (1879).

³ Vgl. Biltz und Popp, Ber. der Deutschen chem. Ges., 46 (1913), 1409 ff.

⁴ Ann. der Chemie, 85, 291.

⁵ L. c., Tabelle II, p. 774 und 775.

sucht worden. Dabei hat sich gezeigt, daß ein additionell gebundenes Metalloxyd ebensowenig die Stickstoffbestimmung verhindert wie die Säuremoleküle in den erwähnten Salzen, denn die erhaltenen Stickstoffwerte stimmen untereinander und mit der Theorie befriedigend überein.

Zur Prüfung auf die Reinheit wurde von dem Präparat eine Quecksilberbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat lieferte:

0·2718g Substanz gaben 0·2665g HgS. Daher für:

In 100 Teilen:

	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{HgO}$	
	berechnet	gefunden
Hg	84·74	84·51

Experimentelles.

Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so sei im allgemeinen auf die Angaben in der I. Mitteilung¹ verwiesen. Die untersuchten Präparate stammten teils von Kahlbaum, teils von Schuchardt, teils wurden sie von mir dargestellt. Die Provenienz ist jedesmal in den Tabellen angemerkt.

Die Reinheit derselben wurde entweder durch Schmelzpunkts- oder gewichtsanalytische Bestimmungen nachgeprüft. Die Identität des entwickelten Gases mit Stickstoff wurde zumeist, wie schon angegeben, durch Zumischen von Sauerstoff und durch Einwirkung des Induktionsfunken nachgewiesen, in fraglicheren Fällen der oben beschriebene Apparat in Anwendung gebracht.

Die Zersetzungsdauer mußte bei manchen Präparaten extrem lang ausgedehnt werden, was von der Natur des Körpers und zuweilen auch davon abhängig war, daß eine schon gebrauchte Lauge verwendet wurde, d. h. eine solche, die schon zu einer Stickstoffbestimmung in derselben Substanz gedient hatte.

Die Zersetzungstemperatur war zumeist die gewöhnliche des Arbeitsraumes (16 bis 18°), was in den Tabellen

² L. c., p. 772 und 773.

nicht eigens angegeben ist. War die Zersetzung bei Zimmertemperatur zu stürmisch und Erwärmung der Reaktionsmasse beobachtet worden, so wurde Wasserkühlung (auf 8 bis 10° C.) angewendet (in den Tabellen speziell angegeben). Eine intensivere Kühlung eintreten zu lassen, hielt ich nicht für zweckmäßig, weil sonst die Reaktion wahrscheinlich allzusehr verlangsamt worden und vielleicht gar der Reaktionsverlauf in anderem Sinne vor sich gegangen wäre. Aus demselben Grunde wurde eine erhöhte Temperatur nie angewendet, wenn auch dadurch bei manchen Körpern die Stickstoffabspaltung gewiß beschleunigt worden wäre.

Als Zersetzungsflüssigkeit wurde immer Natrium- und nur einige Male eine äquivalente Kaliumhypobromitlösung angewendet, die sich natürlich ebenso verhält wie die erstere.

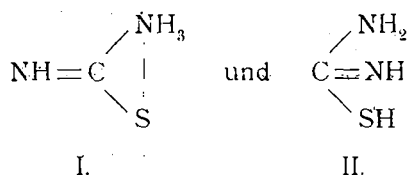
Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung in Kürze zusammenfassend, ist wohl folgendes mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, die Resultate der I. Mitteilung ergänzend, festzustellen:

1. Bei Thioharnstoffderivaten sind im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden, entweder Abgabe von gar keinem oder einem Stickstoffatom. Das erstere Verhalten zeigen alle durch einwertige Radikale substituierten Sulfoharnstoffe (15 Beispiele), die bisher nach der symmetrischen Formel konstituiert angenommen wurden. Dabei ist zu bemerken, was schon in der I. Mitteilung erwähnt ist, daß die hemmende Wirkung des Schwefels sich nur auf jenen Molekülkomplex erstreckt, in dem er gebunden ist (vgl. z. B. Phenylguanylthioharnstoff). Die letztere Reaktionsweise (Austritt von einem Atom N), bisher nur beim Methylen-thioharnstoff beobachtet, tritt ein, wenn in dem Thioharnstoff zweiwertige Reste als Substituenten enthalten sind.

Es wäre nun vielleicht aus diesen Befunden zu schließen, daß man von einer »hemmenden Wirkung des Schwefels« überhaupt nicht reden darf, sondern daß die Konstitution des Thioharnstoffes es ist, die diese Erscheinung hervorruft, daß,

mit anderen Worten, die symmetrische Form des Sulfoharnstoffes bei seinen Derivaten überhaupt nicht in Betracht kommt, sondern daß jene Verbindungen, die keinen Stickstoff abgeben, nach der ammoniumartigen Formel (I) von E. A. Werner, die ein Atom N abspalten (Methylenthioharnstoff), aber nach der Isoform des Thioharnstoffes (II) von Storch konstituiert sind:



Der Selenharnstoff verhält sich den Thioharnstoffderivaten der ersten Art ähnlich, indem er den Stickstoffaustritt nicht ganz verhindert, aber ihn auch nicht quantitativ vollständig zu messen erlaubt, d. h. mit anderen Worten, daß er vielleicht auch, wenigstens zum Teil, nach der Isoform reagiert, daß also in ihm diese sich mit der symmetrischen Form in einem Gleichgewichtszustand befinden könnte.

2. Bei Alkylderivaten des Harnstoffes oder Guanidins (12 Beispiele) ist eine Regelmäßigkeit in der Stickstoffabgabe nicht festzustellen möglich. Diese Beeinflussung der Bromlaugenreaktion von seiten der Alkylreste scheint sich auch bei solchen Derivaten bemerkbar zu machen, die nebenbei noch andere Gruppen als Substituenten enthalten (Methylacetyl-, Nitrosomethylharnstoff und Kreatin). Das gleiche ist wahrscheinlich bei Additionsverbindungen der Fall, wo die addierte Komponente eine Alkyl- (CH_3 -) Gruppe enthält, denn

3. das Guanidinsarkosinchlorhydrat reagiert mit Hypobromit zum Unterschied von Glycinguanidincarbonat wie eine gewöhnliche Additionsverbindung, d. h. gibt nur den normal abspaltbaren Stickstoff auch ohne weiteres ab und nicht mehr, woran eventuell die CH_3 -Gruppe des Sarkosins die Schuld haben könnte.

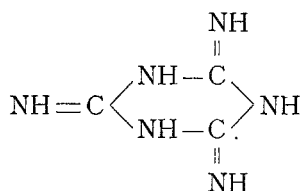
4. Bei Halogenabkömmlingen (Brom- und Chlorguanidin) sind die bisherigen Resultate auch noch nicht derart, daß auf irgendwelche allgemein gültige Gesichtspunkte

geschlossen werden könnte, im Gegensatz zu der Ansicht, die hierüber in der I. Mitteilung ausgesprochen wurde.

5. Die Nitrosogruppe (Nitrosoguanidin, Nitrosomethylharnstoff) scheint sich, soweit ein Urteil überhaupt möglich ist, so zu verhalten wie die Nitrogruppe, d. h. die Gasmessung nicht zu verhindern, dagegen selbst den Stickstoff abzugeben, während der Isonitrosorest (Violursäure) in keinem Sinne irgendwelchen Einfluß auf die Stickstoffbestimmung ausüben dürfte.

6. Am Harnstoff additionell gebundene Metalloxyde (Harnstoff-Quecksilberoxyd) verhindern offenbar die Messung des Stickstoffes nicht.

7. Bei Melamin konnte durch die Bromlauge-reaktion von den drei in Betracht kommenden die Formel:



als die wahrscheinlichere hingestellt werden.

8. Alle übrigen hier untersuchten Körper verhielten sich gegen Bromlauge in Übereinstimmung mit den früher aufgestellten Gesichtspunkten.

Die Untersuchung wird in verschiedener Richtung noch fortgesetzt.