

501. M. Grodzki: Ueber äthylirte Sulfoharnstoffe.

(Eingegangen am 19. December.)

Bei Gelegenheit der Trennung der Aethylbasen nach der Hofmann'schen Senfölsreaktion¹⁾ in grösserem Maassstabe, gelang es mir nicht, diejenige Menge von primärer Base zu erhalten, welche ich nach dem Gehalte des Rohgemisches an dieser zu erwarten berechtigt war. Es erschien mir daher von Interesse, zur Aufklärung dieser Erscheinung, den Vorgang bei eben genannter Operation, wie sie von mir ausgeführt wurde, etwas genauer zu untersuchen.

Es beruht bekanntlich die Trennung der Basen nach obiger Reaktion einerseits darauf, dass, wenn man ein Gemisch derselben mit Schwefelkohlenstoff versetzt, nur aus den primären und sekundären Basen die entsprechenden sulfo-carbaminsäuren Salze entstehen, während die tertiäre Base unverändert bleibt und durch Destillation entfernt werden kann, und andererseits darauf, dass bei der Behandlung der zurückbleibenden sulfo-carbaminsäuren Salze mit Metalloxyden nur das monoäthylsulfo-carbaminsäure Aethylamin entschwefelt wird und Metallsulfid und Aethylsenföl giebt, aus welchem letzteren schliesslich die primäre Base leicht rein zu erhalten ist.

Das von mir in Arbeit genommene Basengemisch war durch eine vorläufige Rektifikation zum grösseren Theil schon von der tertiären Base befreit und enthielt demnach Mono- und Diäthylamin in überwiegender Menge; nach dem Versetzen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff wurden die letzten Antheile der tertiären Base, sowie der Ueberschuss des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation entfernt. Zur Entschwefelung benutzte ich ein Gemisch von schwefelsaurem Kupfer und Natronlauge. Da ausser Senföl und Diäthylamin keine flüchtigen Körper bei der Reaktion entstanden, musste ein Theil des Monamins in anderer Form im Rückstand vorhanden sein. Es wurde daher das zurückbleibende Metallsulfid wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine reichliche Menge eines dicken Oeles, welches zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde. Ich erhielt so eine nahezu farblose, dicke Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen im abgekühlten Raum zu grossen, wenig gefärbten Krystallen erstarrte, die nach mehrmaligem Pressen zwischen Fliesspapier vollkommen weiss erhalten wurden.

Die Analyse ergab für dieselben folgende Zahlen:

Schwefel	20.20—20.03 pCt.
Stickstoff	17.30 pCt.
Kohlenstoff	52.55 -
Wasserstoff	10.10 -

¹⁾ Diese Berichte 1868.

Diese Werthe stimmen genau mit der Formel des bisher noch nicht dargestellten Triäthylsulfoharnstoffs überein, indem für diesen gefordert werden:

Schwefel	20.00 pCt.
Stickstoff	17.50 -
Kohlenstoff	52.50 -
Wasserstoff	10.00 -

Die Entstehung des Triäthylsulfoharnstoffs ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass derselbe durch die Einwirkung des Anfangs gebildeten Aethylsenföls auf das nebenbei vorhandene Diäthylamin gebildet wurde¹⁾. Es gelang mir leicht, diese Annahme durch den Versuch zu bestätigen, indem ich bei der Einwirkung der beiden obengenannten Componenten genau denselben Harnstoff erhielt.

Der Triäthylsulfoharnstoff ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, giebt er Aethylsenföl. Von Natronlauge wird er selbst beim Erhitzen nicht verändert, dagegen spaltet schmelzendes Kalihydrat Mono- und Diäthylamin ab, welches erstere leicht durch die Oxamid-, letzteres aber durch die Nitrosoreaktion erkannt werden konnte. Der Harnstoff zeigt ferner eine deutlich alkalische Reaction, ist im Vacuum leicht unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung destillirbar und siedet bei 205° C (uncorr). Den Schmelzpunkt fand ich zu 26° C.

Die Auffindung des Triäthylsulfoharnstoffs veranlasste mich die Reihe der äthylirten Sulfoharnstoffe etwas genauer zu untersuchen.

Bisher wurden beschrieben:

1. der Monoäthylsulfoharnstoff²⁾,
2. der symmetrische Diäthylsulfoharnstoff³⁾.

Es fehlen demnach noch ausser dem oben beschriebenen Triäthylsulfoharnstoff der unsymmetrische Diäthylsulfoharnstoff und der Teträthylsulfoharnstoff.

Der symmetrische Diäthylsulfoharnstoff wurde von A. W. Hofmann gewonnen durch Erhitzen des äthylsulfo-carbaminsäuren Aethylamins auf 110° C, wobei dieses unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Diäthylsulfoharnstoff übergeht. Denselben Harnstoff erhält

¹⁾ Auf einer ähnlichen, aber sekundären Reaction dürfte auch wohl die von Rudnew angegebene Entstehung von Diäthylsulfoharnstoff bei der Behandlung von äthylsulfo-carbaminsäurem Aethylamin mit Jod beruhen, indem leicht neben der von Hofmann (diese Berichte 1868) angegebenen Bildung von Senföl ein Theil des leicht zersetzbaren sulfo-carbaminsäuren Salzes Aethylamin abspaltet und dieses sich mit dem zu gleicher Zeit gebildeten Senföl zu Diäthylsulfoharnstoff vereinigt.

²⁾ Diese Berichte II, 602.

³⁾ Diese Berichte I, 26.

man natürlich auch durch Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl.

Im Anschluss an die erstere Darstellungsweise versuchte ich auch den Teträthylsulfoharnstoff zu gewinnen, indem ich diäthylsulfo-carbaminsäures Diäthylamin in gleicher Weise erhitze; allein es zeigte sich, dass dieses Salz, abweichend von der Monoverbindung, bei weitem beständiger ist, indem sich dasselbe nicht nur fast ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf 110° C. erhitzen liess, sondern sogar beinahe unzerstört destillirt werden konnte. Ebenso scheiterten auch alle Versuche den Körper durch Metalloxyde zu entschwefeln, indem sich stets unter Abspaltung von Diäthylamin das betreffende Metallsalz der Diäthylsulfo-carbaminsäure bildete, welches durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen unter keinen Umständen Metallsulfid abschied.

Dagegen wirkt das mehrfach als Entschwefelungsmittel angewandte Jod mit Leichtigkeit darauf ein. Trägt man in eine alkoholische Lösung von diäthylsulfo-carbaminsäurem Diäthylamin, wie man sie erhält, wenn man zu einer titrirten alkoholischen Diäthylaminlösung die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff bringt, Jod ein, so wird dieses sofort aufgenommen, allein es scheidet sich nicht, wie bei der Einwirkung auf äthylsulfo-carbaminsäures Aethylamin, Schwefel aus, sondern man erhält eine völlig klare, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher erst beim Erkalten wohl ausgebildete, farblose Krystalle anschiessen. Diese ergaben nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei der Analyse folgende Zahlen:

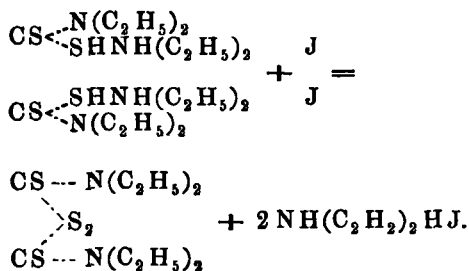
Kohlenstoff	40.67 pCt.
Wasserstoff	7.40 -
Schwefel	42.82 -
Stickstoff	9.76 -

entsprechend der Formel: $C_{10}H_{20}N_2S_4$, welche verlangt:

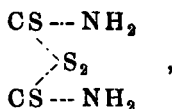
Kohlenstoff	40.54 pCt.
Wasserstoff	6.75 -
Schwefel	43.24 -
Stickstoff	9.47 -

Die Aufnahme des Jods geschieht mit einer solchen Präcision und lässt den Endpunkt so deutlich erkennen, dass es mir leicht gelang, die Menge des verbrauchten Jods mit Hülfe einer titrirten Lösung quantitativ zu bestimmen. Ich verbrauchte bei einem dahin gehenden Versuch für 0.620 g völlig reinen, bei der Titrirung 99.50 pCt. zeigenden Diäthylamins (der geringe fehlende Rest war durch ein wenig Wasser bedingt), welches sich in alkoholischer Lösung befand und mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff versetzt war, = 0.516 g Jod, d. h. auf 4 Mol. Diäthylamin = 2 Mol.

diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin 2 Atome Jod, da die Theorie für dieses Verhältniss = 0.497 g Jod erfordert. Hiernach ist es leicht, die Entstehung des oben angegebenen Körpers in der Art zu erklären, dass bei der Einwirkung von Jod auf 2 Mol. diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin 2 Mol. jodwasserstoffsäures Diäthylamin abgespalten werden, während der Rest zu der gefundenen Verbindung zusammentritt nach der Gleichung:



Dieselbe bildet die diäthylirte Verbindung des Thieuramdisulfür:



welches Zeise, Hlasiwetz und Kachler ¹⁾ bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thieuramsulfürammonium, und Debus ²⁾ in analoger Weise bei der Einwirkung von Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak erhielten. Der erhaltene Körper schmilzt bei 70° C., ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich leicht bei etwas erhöhter Temperatur. In Salzsäure und Natronlauge ist er nicht löslich und wird von beiden nur wenig angegriffen, dagegen spaltet schmelzendes Kali Diäthylamin ab.

Da es mir nicht gelang, in dieser Weise die Herstellung des Teträthylsulfoharnstoffs zu erreichen, so versuchte ich den fehlenden Aethylrest im dreifach äthylirten Sulfoharnstoff mit Hilfe von Jodäethyl einzuführen. Vermischt man letzteren zu diesem Zweck mit der berechneten Menge Jodäethyl, so findet unter Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch im geschlossenen Rohr im Wasserbade die Vereinigung statt und man erhält nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, welche sich leicht und klar in Wasser löst und auf Zusatz von Natronhydrat unter Bildung von Jodnatrium ein farbloses Oel absondert, welches in der That der

¹⁾ Ann. 48, 94 und Ann. 166, 141.

²⁾ Ann. 78, 27.

erwartete Harnstoff¹⁾ ist, denn die Analyse desselben ergab nach vorangegangener Destillation im Vacuum:

	Versuch	Theorie
C	57.14	57.44 pCt.
H	11.11	10.64 -
N	14.86	14.89 -
S	17.20	17.03 -

Dieser Harnstoff bildet eine farblose, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige, bei 216° C. (uncorr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0.9345 zeigt. Derselbe ist sehr beständig, in Wasser nicht löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Säuren. Er verhält sich wie eine starke Base, bläut rothes Lackmospapier stark, treibt Ammoniak mit Leichtigkeit aus seinen Salzen und lässt sich leicht titriren. Bei einem dahin gehenden Versuch wurden für 0.7535 g angewendeten Harnstoff = 20.1 cm $\frac{1}{3}$ Normalsäure verbraucht, was nach der Rechnung = 0.7557 g Teträthylsulfoharnstoff entspricht. Mit Phosphorsäure-Anhydrid erbitzt liefert er kein Senföl; Natronlauge lässt ihn unverändert, dagegen spaltet schmelzendes Kalihydrat Diäthylamin ab. Rauchende Salpetersäure zersetzt ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und selbst mehrstündiges Erhitzen mit dieser im zugeschmolzenen Rohr genügte nicht, denselben vollständig zu zerlegen; es war mir daher nicht möglich, den Schwefelgehalt nach der von Carius angegebenen Methode zu bestimmen, indess gelangte ich beim Erhitzen desselben mit Quecksilberoxyd und Soda leicht zum Ziel.

Wie aus den angeführten Eigenschaften der beiden höchsten Aethyl-derivate ersichtlich ist, nimmt die Beständigkeit der Verbindungen mit der Einführung der Anzahl der Aethylgruppen zu. Während der gewöhnliche Schwefelharnstoff leicht zersetzbar ist, bildet das letzte Glied der äthylirten Sulfoharnstoffe eine feste, ohne Zersetzung destillirbare Verbindung von ausgesprochen basischen Eigenschaften, welche nicht wie der Sulfoharnstoff und die beiden ersten Aethyl-derivate desselben durch Metalloxyd entschweifelt werden kann.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit der Aufsuchung des unsymmetrischen Diäthylsulfoharnstoffs, so wie mit dem Studium der Diäthylsulfo-carbaminsäure und einiger ihrer Salze beschäftigt bin, und hoffe ich die gewonnenen Resultate demnächst mittheilen zu können.

¹⁾ Bei der Einwirkung von „Brom- und Jodäthyl“ auf Sulfoharnstoff selbst, werden andere Resultate erhalten. Vergl. Bernthsen und Klinger, diese Berichte XI, 439; Claus, diese Berichte VIII, 41 und Ann. 179, 145.