Bei aller Aehnlichkeit, welche in dem Gesamtverhalten des Aethylenthioharnstoffs und Trimethylenthioharnstoffs mit dem Thiosinamin konstatiert werden konnte, stellte sich ein sehr bemerkenswerter Unterschied jedoch insofern heraus, als jene ringförmig gebundenen Thioharnstoffe nicht wie das Thiosinamin und andere alkylierte Thioharnstoffe mit offener Bindung, zu Pseudo-Thioharnstoffen umgelagert werden konnten.

80. Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff.

Von Dr. Walter Schacht, Apotheker aus Berlin.

I. Aethylenthioharnstoff.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde ein Aethylenthioharnstoff benutzt, welcher nach dem von A. W. Hofmann angegebenen Verfahren¹⁾ auf folgende Weise dargestellt war. Zu einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin wurde unter Umschwenken allmählich so viel Schwefelkohlenstoff zugefügt, dass ein Ueberschuss desselben vorhanden war. Es bildete sich hierbei eine gelbliche, anfangs zähe, amorphe Masse, welche nach Verlauf von etwa einer Viertelstunde erstarrt war. Dieselbe wurde zerkleinert, mit etwas Alkohol nachgewaschen und bei gelinder Temperatur in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten säulenförmige Krystalle aus, welche mit der Saugpumpe abgesogen, mit Alkohol nachgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden.

Diese Verbindung erwies sich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von A. W. Hofmann, als Aethylendiaminsulfokarbonat: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot CS_2$.

0,2634 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben, nach Carius mit Salpetersäurehydrat 3 Stunden auf 250° erhitzt, 0,9028 g $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für: $(C_2H_4)(NH_2)_2 \cdot CS_2$
S. 47,03	47,05.

Wird dieser durch einfaches Zusammentreten von einem Molekül Aethylendiamin und einem Molekül Schwefelkohlenstoff gebildete Körper, welcher seiner Entstehung und seinem Verhalten nach wohl richtiger als Aminoäthyl-dithiokarbaminsäure:

1) Ber. d. chem. Ges. 1872.

anzusprechen sein dürfte, mit siedendem Wasser behandelt, so entsteht durch den Austritt von einem Molekül H_2S die Verbindung

welche A. W. Hofmann als Aethylenthioharnstoff kennzeichnete. Diese Umwandlung verläuft sehr glatt. Sobald aus der wässrigen Flüssigkeit kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, braucht dieselbe nur zum Erkalten bei Seite gesetzt zu werden, um direkt den Aethylenthioharnstoff in schönen, weissen, prismatischen Krystallen zu erhalten. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 197° , während A. W. Hofmann denselben bei 194° ermittelte.

Eine Schwefelbestimmung bewies, dass ich es mit reinem Aethylenthioharnstoff zu thun hatte.

0,2034 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Carius, im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäurehydrat 3 Stunden auf 250° erhitzt, 0,4664 g $\text{BaSO}_4 = 0,0640$ g S.

Gefunden:	Berechnet für: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$
S 31,48	31,37.

Der bei der Bildung des Aethylenthioharnstoffes sich vollziehende Prozess dürfte in folgender Weise zum Ausdruck gelangen:

Verbindungen des Aethylenthioharnstoffes mit Metallsalzen.

A. W. Hofmann¹⁾ beschreibt bereits Doppelverbindungen des Aethylenthioharnstoffes mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Platinchlorid, ohne aber über ihre Darstellung nähere Angaben zu machen. Es lag nahe, diese salzartigen Verbindungen zur Charakterisierung des Aethylenthioharnstoffes nochmals darzustellen und auch die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge zu versuchen.

Aethylenthioharnstoff-Quecksilberchlorid. Eine Quecksilberchlorid-Doppelverbindung des Aethylenthioharnstoffes wurde von A. W. Hofmann erhalten, als er, in der Erwartung, ein dem Aethylsenföl analog zusammengesetztes Aethylsenföl zu gewinnen, das durch Mischen einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit Schwefel-

¹⁾ Ber. 1872. 242.

kohlenstoff und Verdunsten derselben gewonnene Aethylendiaminsulfokarbonat durch Kochen mit Quecksilberchloridlösung zu zersetzen suchte. A. W. Hofmann erhielt hierbei stets eine Verbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit drei Molekülen Quecksilberchlorid, spricht aber die Ansicht aus, dass solche Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung existieren. Um hierüber Aufschluss zu erlangen und die von A. W. Hofmann dargestellte Quecksilberchloridverbindung direkt aus den Komponenten zu erhalten, bereitete ich eine wässrige Lösung des Aethylenthioharnstoffes im Verhältnis von 1:10 und versetzte dieselbe mit einer stark verdünnten Quecksilberchloridlösung. Es trat hierbei zunächst eine milchige Trübung ein, die anfänglich wieder verschwand, bis bei weiterem Zusatz von Quecksilberchlorid ein krystallinischer, weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag entstand, welcher nach dem Absaugen aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert wurde. Diese Doppelverbindung resultierte hierbei in Gestalt von sehr kleinen, weissen Nadeln.

Zur Analyse benutzte ich eine essigsaure Lösung, aus welcher ich das Quecksilber als Schwefelquecksilber fällte, dasselbe dann in bromhaltiger Salzsäure nochmals auflöste und Hg noch einmal mit H₂S ausschied.

0,2630 g Substanz ergaben 0,1753 g HgS.

Gefunden:	Berechnet für: (C ₃ H ₆ N ₂ S) ₂ (Hg Cl ₂) ₃
Hg 58,73 %	59,00.

In das Filtrat der ersten HgS-Fällung leitete ich zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes längere Zeit Kohlensäureanhydrid ein. Beim Zusatz von Silbernitratlösung entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der plötzlich dick und zähe wurde. Offenbar hatte sich hier neben dem ausgeschiedenen Chlorsilber gleichzeitig eine Verbindung von Silbernitrat mit Aethylenthioharnstoff gebildet, vielleicht auch hatte eine Einwirkung des Aethylenthioharnstoffes auf das gebildete Chlorsilber stattgefunden.

Da sich obiges Filtrat somit zur Chlorbestimmung als untauglich erwies, wurde eine neue Menge der Verbindung mit entwässertem, chlorfreien Natriumkarbonat geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor in der üblichen Weise bestimmt.

0,2021 g Substanz lieferten hierbei 0,1798 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: (C ₃ H ₆ N ₂ S) ₂ (Hg Cl ₂) ₃
Cl. 20,85 %	20,94.

Auf obige Weise war somit dieselbe Verbindung entstanden, welche A. W. Hofmann zufällig bei der Zersetzung des Aethylendiaminsulfokarbonates mit Quecksilberchlorid erhalten hatte. Doppelverbindungen mit einem anderen molekularen Verhältnis der Komponenten konnten nicht dargestellt werden.

Aethylenthioharnstoff - Silbernitrat. Doppelverbindungen von Silbernitrat und Aethylenthioharnstoff sind von A. W. Hofmann bereits dargestellt, jedoch nicht näher untersucht worden. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff mit Silbernitrat entsteht anfänglich ein opalisierendes Liquidum, das aber sehr bald zu einer Gallerte von opodeldokartiger Beschaffenheit erstarrte, die bei weiterem Zusatz von Silbernitrat jedoch wieder dünnere Konsistenz annimmt. Bei längerem Stehen bilden sich in dieser Masse Büschel kleiner, seidenglänzender Nadeln, welche in die übrige Masse eingebettet sind. Beim Erhitzen mit viel heissem Wasser fand eine vollständige Lösung statt; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von weissen, glänzenden Nadeln, die sich jedoch nur von geringer Beständigkeit erwiesen, da sie, vielleicht infolge der Bildung von Schwefelsilber, bald eine graue Färbung annahmen. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die mit wenig verdünnter Salpetersäure angesäuerte Aethylenthioharnstofflösung mit Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt worden war, wurde dagegen aus der anfangs ebenfalls gallertartig verdickten Flüssigkeit eine Krystallisation von gleichem Aussehen, aber vollkommener Beständigkeit erhalten.

Der durch direktes Glühen im Wasserstoffstrome bestimmte Silbergehalt des Präparates ergab aus

0,1645 g Substanz 0,0659 g Ag.

Gefunden:

Ag 40,06 %

Berechnet für: $C_3H_6N_2S \cdot AgNO_3$

39,71.

Es lag demnach eine Verbindung von gleichen Molekülen Silbernitrat und Aethylenthioharnstoff vor, für deren Reindarstellung die Anwesenheit von etwas freier Salpetersäure erforderlich zu sein scheint.

Beim Zusatz von Silbernitratlösung zu alkoholischer Aethylenthioharnstofflösung nahm der entstehende Niederschlag ebenfalls gallertartige Konsistenz an; beim Umkrystallisieren desselben resultierte ein Präparat von der gleichen Beschaffenheit wie das aus wässriger Lösung erhaltene.

Aethylenthioharnstoff-Platinchlorid. Beim Versetzen einer wässrigen Aethylenthioharnstofflösung mit Platinchlorid erhielt A. W. Hofmann¹⁾ selbst bei grösster Verdünnung ein hellgelbes amorphes Platinsalz, welches 100⁰ ohne Zersetzung vertrug. Meine diesbezüglichen Versuche ergaben das gleiche Resultat.

Das hellgelbe, amorphe Salz — 0,2341 desselben ergaben 0,0845 g Pt. — enthält 36,10 % Pt.

Gefunden:

Pt. 36,10

Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2 PtCl_4$

36,32.

¹⁾ Ber. 1872. 244.

A. W. Hofmann berichtet an derselben Stelle noch von einem anderen Platinsalze desselben Körpers, welches sich von dem obigen durch einen Mehrgehalt von zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Er erhielt dasselbe zufällig, als er den Aethylenthioharnstoff mittelst Schwefelsäure zu zersetzen versuchte. A. W. Hofmann erhitzte den Aethylenthioharnstoff mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure, verdünnte die Lösung mit Wasser und erhielt beim Versetzen mit Platinchlorid ein in langen, prachtvollen Nadeln krystallisierendes, schwerlösliches Salz, von dem er anfänglich annahm, dass es einer neuen Base angehöre, welches aber bei der Analyse sich als Salz des ursprünglichen Körpers erwies:

Beim Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhielt A. W. Hofmann eine Lösung, aus welcher durch Platinchlorid das ursprüngliche amorphe Salz wieder resultierte. Auch beim Verdampfen jener Lösung blieb der ursprüngliche Aethylenthioharnstoff zurück. Da es durch dieses Verhalten noch nicht ausgeschlossen war, dass dieses Platinsalz sich von einem isomeren, umgelagerten Aethylenthioharnstoff ableitete, habe ich mich bemüht, speziell dieses Doppelsalz zu gewinnen. Alle Versuche, welche ich unter den verschiedensten Bedingungen anstellte, um dieses Salz zu erhalten, schlugen jedoch fehl.

Die Entwicklung des Geruches nach schwefliger Säure beginnt, wenn das Gemisch aus Aethylenthioharnstoff und konz. Schwefelsäure ungefähr die Temperatur von 110^0 erreicht hat; bei weiterem Erhitzen bis zu 130^0 wird dieselbe lebhafter, bis bei höherer Temperatur, unter Braunfärbung der Masse, Zersetzung eintritt. Es wurde daher versucht, die konz. Schwefelsäure längere Zeit bei 120^0 auf den Aethylenthioharnstoff einwirken zu lassen und zu diesem Zwecke das in einem Kölbchen mit aufgesetztem Trichter befindliche Gemisch auf dem Drahtnetz längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Beim Zufügen von Wasser und Platinchlorid entstand jedoch auch in diesem Falle nur ein amorphes Salz, welches zwar eine etwas dunklere Färbung als das direkt erhaltene zeigte, aber denselben Platingehalt wie jenes besass:

0,2184 g hinterliessen beim Glühen 0,0794 g Pt = 36,35 % Pt.

Auch von einem Präparate, welches unter Zusatz von starker Salzsäure in der Siedehitze dargestellt war, ergab die Platinbestimmung aus

0,2040 g des Salzes 0,0768 g Pt.¹

einem Gehalte von 36,40 % Pt entsprechend. Die Formel $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2 \text{PtCl}_4$ verlangt 36,20, die Formel $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ 32,2 % Pt.

Aethylenthioharnstoff-Goldchlorid. Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff tropfenweise eine Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein fleischroter, dichter Niederschlag, der sich beim Umschütteln allmählich unter völliger Entfärbung wieder auflöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach längerem Stehen im Exsiccator sehr feine, seidenglänzende, rein weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bisweilen auch flache, stäbchenförmige, durchsichtige Krystalle ab, die sich bei der Analyse von gleicher Zusammensetzung erwiesen. Das Einengen der Lösung dieses Goldsalzes muss bei möglichst geringer Wärme vorgenommen werden, da es sich sonst leicht unter reichlicher Abscheidung von metallischem Golde zersetzt. Am besten verfährt man bei der Darstellung dieses Doppelsalzes, dass man der Aethylenthioharnstofflösung nur so lange Goldchloridlösung tropfenweise hinzufügt, als der hierdurch jedes Mal hervorgerufene Niederschlag sich in der Kälte oder bei nur gelindem Erwärmen noch wieder auflöst. Wendet man einen Ueberschuss von Goldchlorid an, so scheidet sich, auch bei gelindem Erwärmen, metallisches Gold aus.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,2500 g des Salzes 0,1126 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$
Au 45,04	45,07.

Der Chlorgehalt wurde durch Glühen des Salzes mit entwässertem, chlorfreiem Natriumkarbonat ermittelt.

0,1926 g Substanz ergaben 0,0679 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$
Cl 8,61 %	8,14.

Diese Daten weisen darauf hin, dass wir es hier mit einer Auroverbindung zu thun haben, die sonderbarer Weise gänzlich ungefärbt ist. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Prikrinsäure, so erhält man ein schön glänzendes Pikrat, von welchem eine Goldbestimmung aus

0,1976 g Salz 0,0612 g Au lieferte.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuO(NO_2)_3C_6H_2$
Au 30,97	31,26.

Bei der Einwirkung von Goldchlorid auf Thiosinamin erhielt Falke¹⁾ ebenfalls rötliche Niederschläge, welche sich bald wieder auflösten; doch trat hierbei keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, vielmehr wurden mehr oder weniger tief gelbgefärbte Lösungen erhalten, aus welchen kein charakterisierbares Doppelsalz isoliert werden konnte. Der Aethylenthioharnstoff zeigt demnach in seinem Verhalten gegen

1) Falke: Dissertationsschrift. S. 26.

Goldchlorid ein von dem des Thiosinamins wesentlich abweichendes Verhalten und entspricht vielmehr in dieser Beziehung dem Thioharnstoff, von welchem Reynold¹⁾ ein der Goldsalzverbindung des Aethylenthioharnstoffes völlig analog zusammengesetztes Präparat von der Formel $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{AuCl}$ in Form von perglänzenden Krystallen erhalten hat.

Aethylenthioharnstoff-Chlorsilber. Wie mit Silbernitrat, so geht auch mit Chlorsilber der Aethylenthioharnstoff eine Verbindung ein. Zu ihrer Darstellung fügte ich zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff in kleinen Mengen so lange Chlorsilber hinzu, als dasselbe noch gelöst wurde. Die erhaltene Flüssigkeit wurde sodann auf ein geringes Volumen eingedampft. Nach längerem Stehen derselben im Exsiccator schieden sich schöne, glänzende, silberweisse Nadeln aus, während sich bei langsamem Verdunsten im Exsiccator über Aetzkalk wasserhelle, derbe Krystallmassen bildeten.

Den Silbergehalt dieser Verbindung ermittelte ich in der Weise, dass ich eine gewogene Menge mit starker Salpetersäure zum Sieden erhitzte, bis die organische Substanz vollständig zerstört war und nach darauf folgendem Zusatze von Wasser und erneutem Aufkochen sich das Chlorsilber in feiner Verteilung schnell absetzte. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde alsdann in der üblichen Weise weiterbehandelt.

0,2426 g des Präparates ergaben 0,077 AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_3\text{AgCl}$
Ag 24,15	24,03.

Falke erhielt beim Kochen der Thiosinaminsilbernitratverbindung mit 20% Salzsäure ein Präparat, welches eine aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende Verbindung war. Demgegenüber erweist sich die Verbindung des Aethylenthioharnstoffes mit Chlorsilber als eine Doppelverbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit einem Molekül Aethylenthioharnstoffchlorsilber.

Aethylenthioharnstoff-Kupferchlorür. Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Aethylenthioharnstoffes Kupferchloridlösung, so entsteht anfänglich eine grünlichbraune Trübung, welche aber wieder verschwindet, bis sich bei weiterem Zusatz ein voluminöser, zäher Niederschlag von weissbläulicher Farbe abscheidet. Das erhaltene Präparat, welches nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine glasartige Masse ohne erkennbare Krystalle bildete, war von fast weisser Farbe, färbte sich jedoch schon bei 100° bräunlich und entwickelte bei noch höherer Temperatur einen Geruch nach schwefliger Säure.

¹⁾ Annal. d. Chemie u. Pharm. 150. 232.

Zum Zwecke der Analyse wurde es daher über Schwefelsäure getrocknet und mit chlorfreiem, entwässerten Natriumkarbonat gegläht. Nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser wurde das ausgeschiedene Kupferoxyd auf einem kleinen Filter gesammelt, in Salzsäure gelöst und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf es als Kupfersulfür zur Wägung gebracht wurde.

0,1890 g der Verbindung lieferten 0,0739 g Cu_2S .

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$

Cu 31,16 % Cu 31,42.

Zur Chlorbestimmung wurde eine neue Menge des Präparates ebenfalls mit chlorfreiem Natriumkarbonat gegläht. Es gaben hierbei 0,1818 g des Salzes 0,1312 g AgCl , was einem Gehalte von 17,85 % Cl entsprechen würde.

Die für Chlor und Kupfer gefundenen Werte entsprechen einer Verbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit einem Molekül Kupferchlorür $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$.

Gefunden: Berechnet für obige Formel:

Cu 31,16 31,42

Cl 18,05 17,70.

Aethylenthioharnstoff-Quecksilbercyanid. Die ursprüngliche neutrale Lösung des Aethylenthioharnstoffes nimmt beim Versetzen mit einer Lösung von Quecksilbercyanid alkalische Reaktion an und scheidet schön glänzende, weisse Krystalle aus, welche in Form und Aussehen denjenigen des Quecksilbercyanids ähnlich sind. Das Salz ist etwas hygroskopisch; es zersetzt sich bei 100° unter Schwärzung, während es, über Schwefelsäure getrocknet, unverändert bleibt und nichts an Gewicht verliert.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Quecksilber und Schwefel wurden zwecks Zerstörung der organischen Substanz 0,2083 g des Salzes mit Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein Reaktionsprodukt gefunden, welches aus einer Flüssigkeit und einer darin verteilten, weissen, pulvrigen Substanz bestand, welche sich nach reichlicher Zugabe von Wasser vollständig auflöste. In der so erhaltenen Flüssigkeit wurde das Quecksilber als HgS , der Schwefel als BaSO_4 bestimmt. Es lieferten

0,2083 g Substanz 0,1058 HgS und 0,0224 g BaSO_4 .

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{Hg}(\text{CN})_2$

Hg 43,72 43,90

S 14,00 14,03.

Das Kupferchlorür- und Quecksilbercyanidsalz des Aethylenthioharnstoffes zeigen sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer äusseren Beschaffenheit grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Thiosinamins, welche Gadamer¹⁾ ausführlich beschreibt.

¹⁾ Archiv d. Pharm. 1895.

Einwirkung von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer auf Aethylenthioharnstoff.

Die Aehnlichkeit, welche der Aethylenthioharnstoff mit dem Thiosinamin in seinem Verhalten gegen Metallsalze zeigte, liess erwarten, dass er ebenso wie dieses auch auf die Metalle selbst eine Einwirkung ausüben würde. Beim Verreiben von Aethylenthioharnstoff im Ueberschuss mit metallischem Quecksilber unter Zusatz von etwas verdünntem Alkohol, nahm in der That das Gemisch sehr bald alkalische Reaktion an. Dasselbe wurde daher längere Zeit unter häufigem Verreiben stehen gelassen, alsdann mit verdünntem Alkohol ausgezogen und die erhaltene, alkalisch reagierende Lösung der Krystallisation überlassen. Es schieden sich hierbei zunächst flache, durchsichtige Krystalle von ungleicher Form aus, die an ihrem Schmelzpunkt als unveränderter Aethylenthioharnstoff erkannt wurden. Eine zweite Krystallisation lieferte Krystalle von der gleichen Beschaffenheit; schliesslich blieb nur eine nach längerem Stehen firnisartig erstarrende Masse zurück, welche keine krystallinische Struktur mehr annahm. In gleicher Weise wie Quecksilber wirken auch molekulares Silber und fein verteiltes Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben, unter Zusatz von etwas verdünntem Alkohol, auf den Aethylenthioharnstoff ein, indem sich auch hier alkalisch reagierende Verbindungen bilden. Doch scheint bei Silber und Kupfer die Einwirkung eine weniger starke zu sein, als beim Quecksilber; eine Abscheidung von Schwefelmetall, wie sie von Gadamer bei dem Thiosinamin beobachtet worden war, war hierbei nicht zu bemerken. Aus den Einwirkungsprodukten beider Metalle wurden, nachdem sie längere Zeit sich selbst überlassen waren, alkoholische Auszüge erhalten, welche beim freiwilligen Verdunsten zunächst nur Krystallisationen von unverändertem Aethylenthioharnstoff lieferten und schliesslich ebenfalls dicke, firnisartige Massen hinterliessen, welche zu einer Analyse nicht verwertbar waren.

In allen drei alkoholischen Auszügen waren jedoch die Metalle durch die Reaktionen der qualitativen Analyse unzweifelhaft nachweisbar, so dass eine Einwirkung auf den Aethylenthioharnstoff in ähnlichem Sinne, wie Gadamer¹⁾ es bei dem Thiosinamin beobachtet hatte, erfolgt sein musste. Auch gaben die Auszüge, mit Pikrinsäurelösung versetzt, wolkige Niederschläge. Durch dieses Verhalten des Aethylenthioharnstoffes gegen die Metalle selbst erhält die Annahme, dass demselben in seinen Metallverbindungen die unsymmetrische Formel zukommen müsse, eine wesentliche Stütze, denn nur bei einem die

¹⁾ Archiv d. Pharm. 1895. 667.

Merkaptangruppe SH enthaltenden Körper lassen sich die gemachten Beobachtungen auf eine leichte und wahrscheinliche Weise erklären. Die hierbei entstandenen Aethylenthioharnstoffmetallverbindungen scheinen unter diesen Bedingungen zunächst in einem Ueberschuss von Aethylenthioharnstoff gelöst zu bleiben.

Konstitution der Metallsalzverbindungen des Aethylenthioharnstoffes.

Da der Aethylenthioharnstoff in seinen salzartigen Verbindungen mit Metallsalzen, wie aus vorstehendem ersichtlich, mehrfach Aehnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Thiosinamins aufweist, so liegt es nahe anzunehmen, dass die Metallsalzverbindungen desselben auch ähnlich konstituiert sind wie jene und dem Aethylenthioharnstoffe darin, wie dem Thioharnstoffe und dem Thiosinamin, eine unsymmetrische Formel zukommen müsse.

Für den Aethylenthioharnstoff lassen sich folgende zwei Formeln aufstellen:

I. Die symmetrische

II. Die unsymmetrische

Von der symmetrischen Formel I ausgehend, liessen sich die Metallverbindungen nur nach der von Goldschmidt und Meissler aufgestellten Theorie, nach welcher die Tautomerie stickstoffhaltiger Verbindungen durch die auf sie in Lösung einwirkenden Verbindungen hervorgerufen werde, welche nicht als solche, sondern als freie Ionen auf dieselben einwirkten, herleiten.

Rathke¹⁾ hatte den Beweis für die Annahme, dass das Metall in den Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen direkt an den Schwefel gebunden sei, in der Weise geführt, dass er auf die Silberverbindung Jodaethyl einwirken liess. Hierbei erhielt er eine Verbindung, in welcher an Stelle des Metalles Aethyl eingetreten war. Gadamer²⁾ verfuhr bei dem Thiosinamin in analoger Weise und erhielt eine der von Rathke erhaltenen entsprechend zusammengesetzte

¹⁾ Ber. 1884. I. 308.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1895. 660.

Verbindung, welche sich als vollständig identisch mit einer durch Einwirkung von Jodaethyl auf Thiosinaminchlorsilber entstandenen erwies. Es schien deshalb von Interesse zu sein, zu erfahren, ob auch bei dem Aethylenthioharnstoffe dieselben Verhältnisse obwalten würden. Zu diesem Zwecke wurden 2 g der aus gleichen Molekülen Aethylenthioharnstoff und Silbernitrat bestehenden Verbindung mit wenig Methylalkohol angerieben, in eine Druckflasche gespült, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und eine Stunde lang im Dampfbade auf 100° erhitzt. Da sich hierbei nur eine teilweise Einwirkung geltend gemacht hatte, wurde das Erhitzen noch 4 Stunden lang bei der gleichen Temperatur fortgesetzt. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus einer rotbraunen Flüssigkeit und einem in eine amorph aussehende Masse eingebetteten Krystallbrei. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit wurde die feste Masse mit Wasser digeriert, wobei sich zunächst ein schmutzig-brauner Niederschlag bildete, welcher beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich gelb wurde, während die Flüssigkeit sich mehr und mehr entfärbte und nach Zugabe von Chlorsilber schliesslich vollständig farblos wurde. Ein Teil derselben wurde nun zur Darstellung des Goldsalzes verwendet; dasselbe krystallisierte in schönen, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 194° lag.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,2221 g des Salzes 0,0961 g Au, was einem Gehalte von 43,26 % entspricht.

Gefunden:

Au 43,26

Ber. für: $(C_2H_5N_2S \cdot CH_3Cl) Au Cl_3$

43,32.

Das vorliegende Salz ist identisch mit dem, welches durch direkte Einwirkung von Jodmethyl auf den Aethylenthioharnstoff, nach Umsetzung mit Chlorsilber, durch Goldchlorid erhalten wird (s. unten). Um die Identität der in obiger Weise dargestellten Verbindung mit der aus dem direkten Einwirkungsprodukt des Jodmethyls auf den Aethylenthioharnstoff gewonnenen noch weiter festzustellen, wurde ein Teil des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so von Metall befreite Lösung zur Krystallisation gebracht. Die hierbei erhaltenen Krystalle von Aethylenthioharnstoff-Methylchlorid schmolzen bei ca. 92°.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodaethyl auf Aethylenthioharnstoff.

Um zunächst die Einwirkung der Halogenverbindungen einwertiger Alkoholradikale auf den Aethylenthioharnstoff zu studieren und mit obigem Reaktionsprodukte zu vergleichen, wurden 2 g desselben in Methylalkohol gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und die Mischung in einer Druckflasche bei 100° zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Es resultierte hierbei ein gleichmässiges Liquidum, welches,

bei gelinder Temperatur eingedampft, schön ausgebildete, wasserhelle, sechsseitige Säulen ergab. Diese Krystalle waren in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich, in Chloroform aber unlöslich; sie schmolzen bei 145° .

Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung lieferte aus 0,1346 g des Präparates 0,1317 AgJ, welche 52,87 % J entsprechen.

Um den Gehalt an Jod und Schwefel gleichzeitig zu bestimmen, wurden ferner nach Carius 0,1826 g im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf 200° erhitzt.

0,1826 g Substanz lieferten 0,1751 g AgJ.

Gefunden:

J 51,87 %

Ber. für: $C_3H_5N_2S \cdot CH_3J$

52,05.

Als im Filtrate vom ausgeschiedenen Halogensilber der Schwefel bestimmt werden sollte, zeigte es sich, das derselbe erst zum geringsten Teile oxydiert war. Es wurde daher eine neue Menge 5 Stunden lang nach Carius im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäurehydrat auf 250° erhitzt und hierbei aus 0,2402 g der Verbindung 0,2305 g $BaSO_4 = 13,17\%$ Schwefel erhalten.

Gefunden:

S 13,17

Ber. für: $C_3H_5N_2S \cdot CH_3J$

13,11.

Es hatte somit zwischen dem Aethylenthioharnstoff und dem Jodmethyl eine direkte Addition stattgefunden.

Ein Teil des erhaltenen, etwas hygroskopischen Präparates wurde behufs Umwandlung in die entsprechende Chlorverbindung mit Chlorsilber digeriert. Das Filtrat gab auf Zusatz von Pikrinsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert, glänzende, gelbe Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt bei 180° lag.

Auf Zusatz von Platinchlorid schieden sich aus der eingedampften Lösung kleine, rote Krystalle aus, die bei 178° schmolzen.

Eine Platinbestimmung ergab aus 0,2076 g des Salzes 0,0628 g Pt.

Gefunden:

Pt 30,25

Ber. für: $(C_3H_5N_2S \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$

30,31.

Goldchlorid verursachte ebenfalls eine Fällung, die sich beim Erwärmen wieder auflöste und eine Krystallisation feiner, gelber Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt bei 194° lag.

0,1191 g hinterliessen beim Glühen 0,0512 g Au.

Gefunden:

Au 42,98

Ber. für: $(C_3H_5N_2S \cdot CH_3Cl)AuCl_3$

43,32.

Die aus dem Einwirkungsprodukt des Jodmethyls durch Umsetzen mit Chlorsilber erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung

$C_3H_8N_2S \cdot CH_3Cl$ krystallisierte in sehr schön ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche luftbeständig waren und deren Schmelzpunkt bei 92° gefunden wurde.

In gleicher Weise wie Jodmethyl wirkt auch Jodaethyl auf den Aethylenthioharnstoff ein, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit Jodaethyl in einer Druckflasche mehrere Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt. Diese Verbindung ist aber von viel geringerer Beständigkeit wie das Aethylenthioharnstoffmethyljodid. Da die Aethylverbindung bedeutend hygroskopischer ist als das entsprechende Methylderivat, so konnte dieselbe nur dadurch in schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden, dass das der Druckflasche entnommene Reaktionsgemisch, mit Aether überschichtet, zur langsamen Diffusion bei Seite gestellt wurde. Auch hierbei schieden sich die Krystalle der neuen Verbindung erst nach längerem Stehen aus. Der Schmelzpunkt derselben konnte nicht genau bestimmt werden; er lag ungefähr bei 157° .

0,2752 g des Präparates gaben 0,2511 AgJ und 0,2570 g, nach Carius im zugeschmolzenen Rohre auf 250° fünf Stunden lang erhitzt, lieferten 0,2398 g $BaSO_4$.

Gefunden:

J 49,30

S 12,70

Ber. für: $(C_3H_8N_2S)C_2H_5J$

49,22

12,40.

Die mit Chlorsilber bis zur völligen Eliminierung des Jods digerierte Lösung der Verbindung gab mit Pikrinsäure ebenfalls einen Niederschlag und gab auch, mit Platin- und Goldchlorid versetzt, schön krystallisierende Salze.

Das Aethylenthioharnstoffaethylchlorid-Platinchlorid, aus kleinen, rechteckförmigen Krystallen bestehend, schmolz bei 174° .

0,2101 g hinterliessen beim Glühen 0,0607 g Pt.

Gefunden:

Pt 28,89

Ber. für: $(C_3H_8N_2S \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$

29,05.

Das Goldsalz krystallisierte in schönen, gelben Nadeln und hatte den Schmelzpunkt 142° .

0,1408 g gaben 0,0588 g Au.

Gefunden:

Au 41,75

Ber. für: $(C_3H_8N_2S \cdot C_2H_5Cl)AuCl_3$

41,86.

Um über die Konstitution der erhaltenen Verbindungen genaueren Aufschluss zu erhalten, versuchte ich, aus ihnen die freie Base zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g des in wohlausgebildeten Säulen erhaltenen Einwirkungsproduktes des Jodmethyls auf den

Aethylenthioharnstoff in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, in einem Scheidetrichter mit Aether geschüttelt und derselbe sodann verdunstet. Es blieb eine, im Geruche an den Tetraaethylthioharnstoff erinnernde, stark alkalisch reagierende, dick fließende Masse zurück. Dieselbe war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, erteilte denselben aber ihren Geruch. Der im Destillationskolben gebliebene Rückstand wurde mit Salzsäure sauer gemacht und gab auf Zusatz von Goldchlorid dasselbe Goldsalz vom Schmelzpunkt 194° , welches früher erhalten worden war.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die oben beschriebenen Einwirkungsprodukte der Jodalkyle als die jodwasserstoffsäuren Salze einer Base von der Zusammensetzung

anzusehen sind. Eine Erklärung findet hierdurch ferner, nach den Ausführungen Gadamers über das Thiosinamin, auch das Verhalten des Aethylenthioharnstoffes selbst. Derselbe reagiert neutral und vermag daher ebensowenig wie das Thiosinamin direkt mit Säuren Salze zu bilden. Die beiden in ihm enthaltenen Stickstoffgruppen sind durch die elektronegative SH-gruppe neutralisiert. Durch Sättigung derselben mit Metall oder Alkyl wird der basische Charakter der Stickstoffgruppen wieder zur Geltung gebracht, und es entsteht so eine, zum Unterschiede von dem Aethylenthioharnstoff, durch Pikrinsäure fällbare Verbindung mit ausgesprochen basischen Eigenschaften. Da ausserdem, wie wir früher gesehen haben, es gelang, in der Silbernitratverbindung des Aethylenthioharnstoffes das Metall durch Alkyl zu ersetzen und beim Behandeln des Aethylenthioharnstoffmethyljodids mit Chlorsilber dieselbe Verbindung entstand wie aus dem direkten Einwirkungsprodukte des Jodmethyls auf Aethylenthioharnstoff, so geht hieraus hervor, dass in der Silbernitratverbindung und vermutlich auch in den übrigen Metallsalzverbindungen des Aethylenthioharnstoffes Produkte von salzartigem Charakter vorliegen, in denen das Metall direkt an den Schwefel, der in diesem Falle in Form einer SH-gruppe vorhanden sein muss, angelagert ist.

Dem Aethylenthioharnstoff-Silbernitrat dürfte daher die Formel:

zukommen; der Aethylenthioharnstoff selbst würde hier somit unsymmetrisch konstituiert sein.

Beide Formeln erscheinen nach dem Verhalten des Aethylen-thioharnstoffsilbernitrats und auch des Aethylenthioharnstoffgoldchlorürs gegen Pikrinsäure, welches dem des Thiosinaminsilbernitrates ähnlich ist, gleichberechtigt. Sowohl die Gold- als die Silberverbindung geben mit Pikrinsäure Niederschläge, von denen sich derjenige der Goldverbindung aus heissem Wasser umkrystallisieren liess, während der andere einen dichten krystallinischen Niederschlag bildete.

Die Silber- und Goldbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die zerriebene Substanz vorsichtig erst für sich, dann im Wasserstoffstrome bis zum konstanten Gewicht gegläht wurde. Hierbei lieferten 0,1758 g der Silberverbindung 0,0438 g Silber.

Gefunden:	Ber. für: $C_8H_5N_2S Ag C_6H_2(NO_2)_3OH$
Ag 24,42	24,65

und 0,1976 g des Goldpikrates hinterliessen 0,0612 g Au.

Gefunden:	Ber. für:	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \end{array} \right\} (\text{AuO}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$
Au 30.97		31.26.

Es tritt demnach in beiden Fällen unter Abspaltung eines Moleküles Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure ein Molekül Pikrinsäure in die Verbindungen ein. Der Vorgang lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen, z. B.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylenthioharnstoff.

Um festzustellen, ob sich die Einwirkung von Halogenverbindungen zweiwertiger Radikale analog derjenigen der einwertigen gestalten würde, liess ich auf 2 g Aethylenthioharnstoff Aethylenbromid im Ueberschuss in einer Druckflasche bei 100° zwei Stunden lang einwirken; das Reaktionsgemisch wurde hierauf bei gelinder Temperatur bis zur Entfernung des überschüssigen Aethylenbromids erwärmt. Nach längerem Stehen schied sich aus demselben eine braungefärbte Krystall-

masse aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser braune, durchsichtige Nadeln lieferte, welche sich ohne zu schmelzen zersetzten.

Die wässrige Lösung gab mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid dicke, wolkige Niederschläge.

Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung aus 0,2040 g ergab 0,1950 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 40,67 % Br.

Erhitzen nach Carius im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden lang bei 200° genügte nicht, um sämtlichen Schwefel zu oxydieren. Dies gelang erst durch 5ständiges Erhitzen auf 250°.

0,2429 g lieferten 0,2850 g $\text{BaSO}_4 = 16,11\%$ S.

Die Elementaranalyse ergab aus 0,2190 g Substanz

0,0794 g $\text{H}_2\text{O} = 0,00871$ g H = 3,97 % H

0,2010 g $\text{CO}_2 = 0,0548$ g C = 25,03 % C.

Gefunden:				Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	
I	II	III	IV		
C 25,05	—	—	24,53		24,48
H 3,97	—	—	3,79		4,08
S —	16,11	—	—		16,32
Br —	—	40,67	—		40,81

Das Gold- und Platinsalz, welche aus dem mit Chlorsilber umgesetzten Präparate erhalten wurden, waren von amorpher Beschaffenheit und liessen sich nicht umkrystallisieren.

Das hellgelbe Goldsalz gab aus 0,2190 g 0,0944 g Au.

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{AuCl}_3)_2$

Au 43,10 43,23

und 0,2340 g des dunkelbraunen Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0711 Pt.

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$

Pt 30,38 30,50.

Der Vorgang, welcher sich bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf den Aethylenthioharnstoff vollzieht, dürfte sich nach Analogie der Einwirkung des Jodmethyls und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass durch Silbernitrat beide Bromatome eliminiert werden, durch folgende Gleichung veranschaulichen lassen:

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aethylenthioharnstoff.

Um zu versuchen, ob sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff aus dem Aethylenthioharnstoff durch Atomwanderung im Molekül ein umgelagerter isomerer Körper darstellen lassen würde, ähnlich wie dies von Gabriel¹⁾ bei dem Thiosinamin erreicht wurde, erhitzte ich Aethylenthioharnstoff mit rauchender Salzsäure, welche vorher mit gasförmigem Chlorwasserstoff noch gesättigt war, in einer Druckflasche 3 Stunden lang bei 100°. Während in der Kälte keinerlei Einwirkung zu bemerken war, trat in der Wärme schnell Lösung ein unter Abscheidung von etwas Schwefel und unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelwasserstoff.

Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich krystallinische, stark glänzende Blättchen ab, welche sich durch ihren bei 197° liegenden Schmelzpunkt als unveränderter Aethylenthioharnstoff erwiesen. Das Filtrat hiervon, welches durch Eindampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit und dann mit Wasser wieder aufgenommen war, schied nach längerem Stehen über Aetzkalk kleine, drusenförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 197° lag. Als weiter eine Probe der restierenden Mutterlaugen mit Gold- und Platinchlorid versetzt wurde, resultierten dieselben Salze, welche die Lösung des ursprünglichen Aethylenthioharnstoffes gegeben hatte, auch trat auf Zusatz von Pikrinsäurelösung keine Fällung ein.

Da demnach eine Einwirkung rauchender Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei 100° in dem gewünschten Sinne noch nicht eintrat, so wurde versucht, dieselbe bei höherer Temperatur zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge des Aethylenthioharnstoffes mit rauchender Salzsäure, welche zuvor noch mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohre auf 150° 4 Stunden lang erhitzt. Das in dem Rohr befindliche Reaktionsprodukt bestand aus einer dichten Krystallmasse, welche von ausgeschiedenem Schwefel durchsetzt war, und wenig Flüssigkeit. Der Krystallbrei wurde nach dem Absaugen über Aetzkalk getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert, wobei schön ausgebildete, lange, durchsichtige Nadeln erhalten wurden. Von der im Rohre befindlichen Flüssigkeit gab eine Probe, mit Goldchlorid versetzt, nicht mehr die ursprüngliche gelbrote Fällung, sondern eine klare Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen über Aetzkalk ein rotes, in blättrigen Schuppen krystallisiertes Goldsalz ausschied.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,1337 g Salz 0,0450 g Au = 33,56 % Au.

Eine Chlorbestimmung desselben Salzes ergab aus 0,1737 g Substanz 0,3081 g AgCl = 43,87 % Cl.

¹⁾ Ber. 1889. 2986.

Diese im Verhältnis von 1 Au : 7,23 Cl stehenden Daten wiesen darauf hin, dass die analysierte Verbindung keine einheitliche sein konnte. Als jenes rote Goldsalz mit Wasser in Berührung gebracht wurde, nahm es eine gelbe Farbe an; aus der hierbei erhaltenen Lösung krystallisierte ein gelbes Salz aus, in welchem Chlor, aber kein Schwefel nachzuweisen war. Das Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,1910 g Substanz 0,0996 g Au = 52,14% Au.

Aus den erhaltenen Resultaten erhellt, dass sich durch Einwirkung der Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei höherer Temperatur ein schwefelfreier Körper gebildet haben musste und dass daher das zuerst erhaltene rote Goldsalz nicht einem einheitlichen Körper angehören konnte.

Die bei dem ersten Versuche im zugeschmolzenen Rohre erhaltenen, kleinen, nadelförmigen Krystalle gaben, in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt, einen dichten Niederschlag von kleinen, glänzenden, blutroten Blättchen, die, auf Chlor und Schwefel geprüft, die Anwesenheit beider ergaben. Das Salz zersetzte sich bei 100° unter Verschwinden der roten Farbe und Annahme einer Gelbfärbung. Als versucht wurde, diese Krystalle aus Alkohol, worin sie sich leicht lösten, umzukrystallisieren, trat plötzlich unter Abscheidung von Gold vollständige Entfärbung der Lösung ein, und es krystallisierte aus derselben nach längerem Stehen ein weisses Goldsalz aus, in dem äusseren Ansehen dem aus dem ursprünglichen Aethylenthioharnstoff erhaltenen ganz ähnlich; die Analyse desselben ergab, dass es in der That mit diesem identisch war.

0,1548 g des Salzes gaben 0,0692 Au = 44,70 % Au.

Gefunden:

Au 44,70

Ber. für: $(C_2H_5N_2S)_2AuCl$

45,02.

Bei allen weiteren Versuchen, welche die Gewinnung des reinen schwefelfreien Körpers bezweckten, wurde das zufällig gebildete, eben beschriebene Goldsalz nicht wieder erhalten. Der Inhalt der Einschmelzrohre, welche 5 Stunden lang auf 150° erhitzt waren, wurde mit Wasser verdünnt, aufgeköcht und die so erhaltene Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Nach dem Eindampfen schieden sich beim Stehen über Aetzkalk schöne, lange, perlmutterglänzende Nadeln aus, welche bei 240° noch nicht schmolzen. Der neue Körper war gänzlich schwefelfrei. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,2094 g Substanz lieferten 0,1402 g $\text{CO}_2 = 0,0387$ g C und 0,1379 g $\text{H}_2\text{O} = 0,0153$ g H.

Gefunden:	Ber. für: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{HCl}$
C 18,49	18,05
H 7,31	7,52

eine Chlorbestimmung nach Carius ergab aus

0,1689 g Substanz 0,3665 g $\text{AgCl} = 0,0906$ g Cl.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel
Cl 53,68	53,40

und 0,1335 g des Salzes lieferten nach Dumas 22,84 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel
N 21,49	21,05.

Gefunden:			Ber. für: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{HCl}$
I.	II.	III.	
C 18,49	—	—	C 18,05
H 7,31	—	—	H 7,50
Cl —	53,68	—	Cl 53,40
N —	—	21,49	N 21,05
<hr/> 100,97			<hr/> 100,00

Hiernach besteht der unter obigen Bedingungen erhaltene schwefelfreie Körper nur aus salzsaurem Aethylendiamin. Es wurden zur weiteren Identifizierung noch das Gold- und das Platinsalz dargestellt; ersteres krystallisierte aus der mit Goldchlorid versetzten wässrigen Lösung in schönen, durchsichtigen, goldgelben Krystallen, letzteres schied sich als dichter, krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich beim Erwärmen wieder auflöste und beim Erkalten schöne, zu Warzen vereinigte Krystalle lieferte. Beide Salze zersetzen sich unter Schwärzung, ohne zu schmelzen, ähnlich wie es bei dem schwefelfreien Körper selbst bei der Analyse beobachtet wurde.

0,1634 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes ergaben 0,0876 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 2 \text{HCl} (\text{AuCl}_3)_2$
Au 52,99 %	53,17

0,1386 g des schön krystallisierten Platinsalzes lieferten 0,0574 g Pt.

Gefunden:	Ber. für: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 2 \text{HCl PtCl}_4$
Pt 41,41	41,42.

Es wurde noch verschiedentlich versucht, durch Erhitzen des Aethylenthioharnstoffes im zugeschmolzenen Rohre auf 120° und 130° eine Umlagerung desselben zu erzielen, jedoch wurden bei dem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Goldchlorid immer nur Krystalle des ursprünglichen weissen Aethylenthioharnstoff-Goldsalzes, gemischt mit denen des Goldsalzes des salzsauren Aethylendiamins, erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es nicht gelingt, durch Einwirkung von rauchender Salzsäure aus dem Aethylenthioharnstoff einen isomeren, umgelagerten Körper zu erhalten, da selbst bei zwölfstündiger Einwirkung derselben bei 100° der unveränderte Aethylenthioharnstoff zurückerhalten wurde, bei höherer Temperatur aber eine Spaltung desselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel sowie gleichzeitiger Bildung von salzsaurem Aethylendiamin, eintritt, die bei 150° bereits eine vollkommene ist.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Aethylenthioharnstoff.

Wie oben erwähnt, war es nicht gelungen, das von Hofmann beschriebene schwerlösliche Platinsalz $(C_2H_5N_2SHCl)_2PtCl_4$ durch Erhitzen des Aethylenthioharnstoffes mit konz. Schwefelsäure zu erhalten, ebensowenig hatte das Erhitzen mit rauchender Salzsäure zu einem noch schwefelhaltigen, umgelagerten Körper geführt, sondern hatte eine vollständige Spaltung des Aethylenthioharnstoffes veranlasst.

Um zu versuchen, ob vielleicht durch Einwirkung bei höherer Temperatur und während längerer Zeit, als dies bisher geschehen, das zweite Hofmann'sche Platinsalz darstellbar sei, sowie um weiter zu konstatieren, ob die konz. Schwefelsäure eine ähnliche Spaltung des Aethylenthioharnstoffes zu bewirken vermöge, wie es die rauchende Salzsäure gethan hatte, wurden 2 g des Aethylenthioharnstoffes in fein gepulvertem Zustande in einem Einschmelzrohre mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es fand schnell Lösung statt, unter gleichzeitig eintretender Rotfärbung. Nach vierstündigem Erhitzen auf 130° resultierte eine rotbraune Flüssigkeit, nach weiterem vierstündigen Erhitzen auf 150° hatte ausserdem eine gelbe Abscheidung von Schwefel stattgefunden. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Geruch nach schwefliger Säure und nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt war, wurde von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Das Filtrat gab mit Pikrinsäure eine reichliche Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser glänzende Nadeln lieferte. Platinchlorid verursachte einen krystallinischen Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser löste und sich beim Erkalten in glänzenden, schwerlöslichen Blättchen wieder ausschied.

Beide Salze waren bei 240° noch nicht geschmolzen, sondern zeretzten sich unter Schwärzung.

0,1874 g des Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0779 g Pt = 41,56% Pt.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(N_2H)_2 \cdot 2HClPtCl_4$
Pt 41,56	41,42

0,2102 g des Goldsalzes lieferten 0,1112 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2 HCl (Au Cl_3)_2$
Au 52,80	53,17.

Es war somit die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Aethylenthioharnstoff analog derjenigen der Salzsäure verlaufen, indem wie dort durch Spaltung schwefelsaures Aethyldiamin gebildet worden war.

II. Trimethylenthioharnstoff.

Der Trimethylenthioharnstoff ist zuerst von Lellmann und Würthner¹⁾ dargestellt worden, und zwar unter Anschluss an die Versuche von A. W. Hofmann²⁾, welche darlegten, dass sich das rhodanwasserstoffsäure Aethyldiamin schon unterhalb seiner Schmelztemperatur vollständig in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium spaltet. Die Vermutung, dass sich bei dem Trimethyldiaminrhodanid in entsprechender Weise wie bei dem rhodanwasserstoffsäuren Aethyldiamin beim Erhitzen eine glatte Spaltung in Trimethylenthioharnstoff und Rhodanammonium vollziehen werde, bestätigte sich jedoch nicht, da selbst beim Erhitzen auf 120° — der Schmelzpunkt lag bei 102° — noch keine Veränderung des Salzes wahrzunehmen war und diese erst eintrat, nachdem die Temperatur auf 140° gesteigert wurde. Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen farblosen Prismen enthielten 29,14% Schwefel, während für $C_4H_8N_2S$ 27,59% berechnet sind; Lellmann und Würthner schlossen hieraus, dass ein durch Spuren von Rhodanammonium verunreinigter Trimethylenthioharnstoff vorläge.

Um diesen Körper in reinerem Zustande zu erhalten, benutzten Lellmann und Würthner die Eigenschaft des Thioharnstoffes mit Quecksilberchlorid schwerlösliche Verbindungen einzugehen. In der That erhielten sie durch Zersetzen der aus dem Reaktionsprodukt dargestellten Quecksilberchloridverbindung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung einen krystallinischen Rückstand, der aus Chloroform und Petroleumäther in weissen Nadelchen krystallisierte und dessen Schmelzpunkt bei 198° lag. Lellmann und Würthner haben jedoch auch hierbei nur eine geringe Ausbeute an reiner Substanz erhalten, welche nicht hinreichte, um eine vollständige Analyse

¹⁾ Annal. d. Chem. 228. 231.

²⁾ Ber. 1872. 244.