

Gravimetrisch waren 0,0916 g $Mg_2P_2O_7$ für $H_3PO_2 + H_3PO_3$ gefunden worden, also auf 0,4% übereinstimmend. Daraus kann geschlossen werden, dass auch das jodometrisch ermittelte Quantitätsverhältnis zwischen phosphoriger und unterphosphoriger Säure mit befriedigender Annäherung der Wirklichkeit entsprechen muss.

Es enthielten demzufolge 100 g jener phosphatischen Säure:

55,73 %	H_3PO_4
25,91 „	H_3PO_3
1,70 „	H_3PO_2
16,66 „	H_2O .

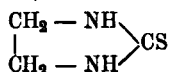
Chem. Univers.-Laborat. (Phil. Abt.), Freiburg i. B.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Entschwefelung des Aethylthioharnstoffes.

Von Apotheker Dr. H. Klut.

(Eingegangen den 17. XI. 1902.)

Den Aethylthioharnstoff, welcher folgende Konstitution besitzt:



stellte zuerst A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf reines Aethylendiamin in alkoholischer Lösung dar. W. Schacht²⁾ unterzog später das von Hofmann angegebene Verfahren zur Darstellung dieses Sulfoharnstoffes einer eingehenden Prüfung, und bestätigte im allgemeinen die von letzterem gemachten Angaben. Nur fand er den Schmelzpunkt bei 197°, während Hofmann denselben bei 194° ermittelte.

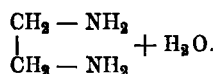
Da reines Aethylendiamin jedoch ein ziemlich kostspieliges Präparat ist, kann man vorteilhafter, wie folgt, obigen Harnstoff gewinnen.

Als Ausgangsmaterial dient hierbei das im Handel erhältliche Aethylendiamin in 10% wässriger Lösung, welche eine stark alkalische, schwach gelbliche Flüssigkeit bildet. Zwecks Entfernung des darin stets in geringer Menge vorhandenen Ammoniaks empfiehlt es sich, letzteres durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler zu entfernen. Die davon befreite Base verwandelt man nun am besten durch Zusatz

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 5, 242.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1897, 235, S. 441.

von Salzsäure in das Hydrochlorat. Auf 1 Molekül $C_2H_4(NH_2)_2$ fügt man 2 Moleküle HCl hinzu. Die jetzt neutrale oder ganz schwach sauer reagierende klare Lösung dampft man auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ein. Es resultiert alsdann eine krystallinische, grauweiße Masse. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wird das salzsaure Aethylendiamin chemisch rein erhalten. Will man hieraus etwa die Base wieder isolieren, so mischt man äquivalente Mengen dieses salzsauren Salzes mit frisch getrocknetem Natriumhydroxyd und erhitzt im Glaskolben auf dem Sandbade. Bei ca. 116° destilliert dann die freie Base in Form einer öligen, farblosen Flüssigkeit mit noch einem Moleküle Wasser über:



Man verfährt nun behufs Darstellung des Aethylensulfoharnstoffes zweckmässig folgendermassen:

20 g salzsaures Aethylendiamin löst man in 40 g Wasser, versetzt zur Isolierung der freien Base hieraus mit der berechneten Menge Natriumhydroxydes. Nach Lösung des letzteren fügt man zur Fällung des gebildeten Chlornatriums 350 g Alkohol hinzu und lässt über Nacht stehen. Das Natriumchlorid hat sich in dieser Zeit gut am Boden des Glaskolbens abgesetzt. Man behandelt nun das klare Filtrat nach der von Hofmann angegebenen Vorschrift weiter. Jedoch möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass man zur Erlangung einer quantitativen Ausbeute an diesem Harnstoff in dem Schwefelkohlenstoff vorher eine Spur elementaren Schwefel löst. Der Alkohol lässt sich für spätere Darstellungen durch Abdestillieren ganz gut wieder verwenden. Man reinigt diesen Thioharnstoff am besten durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser. Bei höherer Temperatur dieses Lösungsmittels zer setzt sich letzterer schon partiell. So gewonnen, schmilzt derselbe, wie Hofmann angiebt, bei 194° glatt.

Der Aethylenthioharnstoff zeichnet sich durch Leichtlöslichkeit in Wasser aus. In Alkohol ist er schwer löslich. Man gewinnt ihn hieraus beim Verdunsten des Alkohols in fächerartig verzweigten Nadeln. Aus Amylalkohol krystallisiert er in rhombischen Prismen. In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin ist er nicht löslich.

Der in dem Aethylenthioharnstoffe vorhandene Schwefel ist äusserst fest gebunden, und es gelingt nur sehr schwer, denselben durch ein Sauerstoffatom zu substituieren. Schon Hofmann¹⁾ fand, dass diese Verbindung eine sehr bemerkenswerte Stabilität zeigte. Alle Versuche sie durch Einwirkung von Metalloxyden oder Ammoniak zu ent-

¹⁾ l. c.

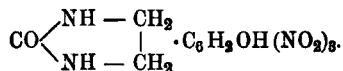
schwefeln, selbst unter starkem Druck und bei sehr hoher Temperatur, fielen bis jetzt negativ aus.

Bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer auf Aethylenharnstoff fand Schacht, dass hierbei Aethylthioharnstoff-Metallverbindungen entstehen, welche sehr für die unsymmetrische Form des Aethylthioharnstoffes sprechen. Chlorwasserstoff wirkt, wie Schacht und ich gefunden haben, auf Aethylensulfoharnstoff nicht ein. Erst bei hoher Temperatur und starkem Druck tritt partielle Spaltung in Aethylendiamin und Schwefelwasserstoff ein. Ebenso verhält sich konzentrierte Schwefelsäure. Auch Schwefelchlorür und Schwefelchlorid greifen, wie ich beobachtete, denselben nicht oder nur sehr schwer an.

Ich habe nun neue Entschwefelungsversuche mit dem Aethylthioharnstoff angestellt, und es ist mir in der That gelungen, den entsprechenden Aethylenharnstoff, wenn auch in geringer Menge aus den Reaktionsprodukten zu isolieren. Derselbe entsteht nämlich durch Einwirkung von frisch gefälltem und ganz neutral reagierendem Quecksilberoxyd auf diesen Thioharnstoff.

Zur Darstellung wurden 8 g Aethylensulfoharnstoff in 200 g Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge des angegebenen Quecksilberoxydes versetzt — auf 1 Molekül Harnstoff = 1 Molekül HgO — und das Gemisch unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Schwärzung des Quecksilbers zeigt hierbei bald die Verwandlung desselben in das Sulfid an. Das klare farblose Filtrat reagierte stark alkalisch und war vollkommen quecksilberfrei. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei schliesslich ein rötlichweisser, zäher, der angewandten Harnstoffmenge entsprechender, stark hygroskopischer Rückstand resultierte, in welchem irgend welche krystallinische Ausscheidungen nicht beobachtet wurden. Dieser in Wasser äusserst leicht lösliche und völlig schwefelfreie Rückstand wurde mit stark verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei sich Kohlensäurebläschen entwickelten — ein Zeichen, dass selbst bei Anwendung von gänzlich alkalifreiem Quecksilberoxyd der Aethylthioharnstoff partiell in Aethylendiamin hydrolysiert wird. — Die schwach saure Lösung wurde mit $\frac{1}{10}$ Normal-Na-pikrat-Lösung im Ueberschuss versetzt, wodurch sofort ein starker voluminöser Niederschlag entstand, welchen ich mit heissem Wasser behandelte. Ungelöst blieb hierbei der grössere Teil, welcher sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch verschiedener Körper erwies. In Lösung aber ging ein Pikrat, welches durch Konzentration bis auf etwa ein Drittel herauskrystallisierte. Behufs Elementarbestimmung wurde dieses Pikrat aus heissem Alkohol umkrystallisiert, worin es leicht

löslich ist. Beim Abkühlen fällt es als ein mikrokristallinisches Pulver aus, welches bei 207—209° unter Zersetzung schmilzt. Dieses Pikrat ist gänzlich schwefelfrei und erweist sich, wie die Analyse zeigt, als das pikrinsaure Salz des Aethylthioharnstoffes:



Die Ausbeute ist nur gering.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

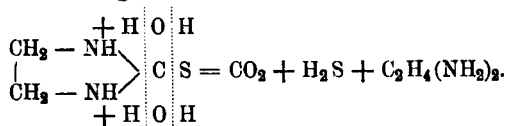
0,1596 g Substanz ergaben 0,2008 g CO₂ + 0,0481 g H₂O.

Stickstoffbestimmung.

0,1095 g Substanz lieferten 21,4 ccm N, Bar. 762,0 mm, Temp. 21,5°.

Gefunden:	Berechnet für C ₉ H ₉ N ₅ O ₈ :
C 34,31%	34,28%
H 3,38 „	2,85 „
N 22,31 „	22,22 „

Interessant ist weiter das Verhalten des Aethylthioharnstoffes bei Behandlung desselben mit Quecksilberoxyd in schwach alkalischer Lösung. Bei der Einwirkung von frisch gefälltem, aber noch etwas freies Alkali enthaltendem Quecksilberoxyd auf Aethylsulfoharnstoff in wässriger Lösung tritt, wie ich beobachtete, völlige Spaltung desselben in Aethylendiamin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ein nach der Gleichung:



Der hierbei entstehende Schwefelwasserstoff verwandelt das Quecksilberoxyd in das Sulfid. Die Kohlensäure liefert mit dem freien Aethylendiamin das entsprechende Karbonat. Infolgedessen erklärt sich auch leicht die starke Gasentwicklung beim Hinzufügen von Säuren zu dem sirupartigen Abdampfrückstand.

Keine Spur des analogen schwefelfreien Harnstoffes konnte ich in dem Reaktionsgemisch feststellen. Der Thioharnstoff war total hydrolysiert.

Zum Nachweise, dass in diesem Abdampfrückstande fast nur Aethylendiamin vorhanden war, wurde aus demselben das salzsaure und pikrinsaure Salz, ferner das Dibenzoylderivat des Aethylendiamins dargestellt. Es zeigte sich hierbei, dass fast quantitativ der chemische Vorgang in der oben angegebenen Weise verlaufen war.