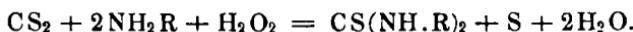


**443. J. v. Braun: Eine neue, bequeme Darstellungsweise
aromatischer Sulfoharnstoffe.**

[Mittheilung aus den chemischen Institut der Universität Göttingen.]

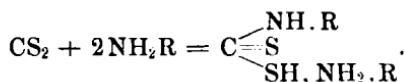
(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Art der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Jod, Kaliumpersulfat, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Schwefel) auf dithiocarbaminsaure Salze (resp. Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aminen) und Sulfoharnstoffe, worüber a. a. O. ausführlich berichtet werden soll, wurde eine ausserordentlich glatte Bildungsweise von aromatischen Sulfoharnstoffen beobachtet, die für das präparative Arbeiten von einigem Interesse zu sein scheint. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ein Gemisch eines aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoffs (1 Mol.). Fügt man nämlich zu diesem Gemisch Wasserstoffsuperoxyd (etwa 1 Mol. in 3-procentiger, wässriger Lösung) und schüttelt um, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und nach wenigen Minuten erstarrt das in ihr schwimmende Öl zu einem gelblich gefärbten, festen Körper, der aus einem Gemenge von Schwefel und Sulfoharnstoff besteht. Die summarische Gleichung für diese Reaction lautet:

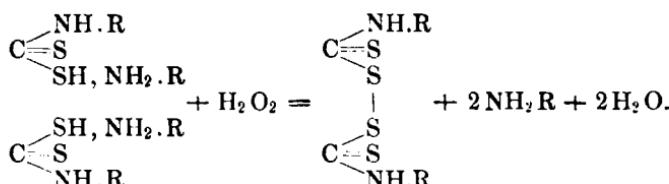


Ihr Verlauf dürfte jedoch complicirter sein und findet höchstwahrscheinlich in drei Phasen statt. (Anhaltspunkte für diese Annahme werden, wie weiter angedeutet ist, durch die Producte der Einwirkung von Jod und von Kaliumpersulfat sowohl auf Schwefelkohlenstoff-Amin-Gemische, wie auch auf Sulfoharnstoffe gegeben.)

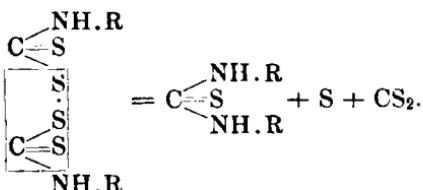
I. Intermediäre Bildung eines dithiocarbaminsauren Salzes:



II. Oxydation des dithiocarbaminsauren Salzes zu einem (unbeständigen) Disulfid:



III. Zerfall des Disulfids in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Sulfoharnstoff:



Das in der zweiten Phase der Reaction in Freiheit gesetzte Amin vereinigt sich mit dem in der dritten Phase erzeugten Schwefelkohlenstoff und der Reactionsverlauf beginnt von Neuem (wird hingegen z. B. Jod statt des Wasserstoffsperoxyds genommen, so verbindet sich der durch Oxydation des dithiocarbaminsauren Salzes gebildete Jodwasserstoff mit dem Amin, und in der Reactionsmasse lässt sich neben der nahezu theoretischen Menge des Aminjodhydrats Schwefelkohlenstoff nachweisen).

Aus dem festen Reactionsproduct lässt sich entweder der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entfernen, oder der Sulfoharnstoff durch Alkohol ausziehen. Auf beide Weisen bekommt man ihn in tadelloser Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute. So z. B. lieferten 10 g Anilin etwas über 11 g Diphenylsulfoharnstoff vom Schmp. 154°. Die Reaction lässt sich auch auf Homologe des Anilins anwenden; so z. B. liefert *o*-Toluidin in wenigen Augenblicken den bei 160° schmelzenden Diorthotolylsulfoharnstoff.

Zu beachten ist nur, dass Wasserstoffsperoxyd in nicht zu grossem Ueberschuss angewendet werden darf; wie nämlich vor einiger Zeit Hector gezeigt hat, werden Sulfoharnstoffe selbst durch Wasserstoffsperoxyd leicht oxydiert.

Zur Darstellung aliphatischer Sulfoharnstoffe scheint sich die Methode nicht zu eignen. Fettamine und Schwefelkohlenstoff liefern nämlich bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd vorwiegend Senföle, z. B. methylidithiocarbaminsaures Methylamin Methylsenföl, welches durch seinen scharfen Geruch sofort auffällt.