

teren Umsetzung erreichen. Die Kontraktion ist ebenso wie der Unterschied in der chemischen Verwandtschaft um so grösser, je weiter zwei Glieder in der obigen Reihe von einander abstehen. Dass unter den 120 möglichen verschiedenen Anordnungen der 5 Metalle gerade diejenige für zunehmende Verdichtung gefunden wird, welche der chemischen Affinität entspricht, vermehrt abermals das schon umfangreiche Beweismaterial für den von mir behaupteten engen Zusammenhang beider Erscheinungen, und es verdient besondere Beachtung, dass selbst bei complicirteren Verbindungen, wie den Kieselfluormetallen und den früher zusammengestellten verschiedenen Klassen von Sauerstoffsalzen, jener Zusammenhang deutlich sichtbar bleibt. Wäre die Massenverdichtung nicht eine nothwendige Voraussetzung für die Möglichkeit des chemischen Prozesses, so wäre es vollständig unbegreiflich, dass bei ganz verschiedenartig zusammengesetzten Stoffen die Volumverringernng durch den chemischen Prozess regelmässig sich zu erkennen giebt, und es würde mich im Gegentheile gar nicht befremden, wenn bei complicirteren Verbindungen die Volumverringernng durch begleitende Erscheinungen der neuen Gruppierung mehr oder weniger verdeckt sein sollte. Dieser Fall ist jedoch bei den bisher von mir untersuchten 11 verschiedenen Klassen von Metallverbindungen noch nicht vorgekommen.

260. W. Will: Beitrag zur Kenntniss der Thiurethane.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Mai 1882 vom Verfasser.)

(Eingegangen am 3. Juni.)

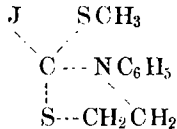
In einer vor Kurzem mitgetheilten Arbeit¹⁾ habe ich die durch Einwirkung von Jodalkylen auf Sulfo-carbanilid erhaltenen Basen²⁾ einer näheren Untersuchung unterworfen und habe daraus durch Einwirkung von Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff Thio- und Dithiocarbaminsäureäther dargestellt, deren Verhalten einige Anhaltspunkte für die Frage der Constitution der Sulfoharnstoffe lieferte.

Die Bildung der so leicht Mercaptan abspaltenden Basen wird danach, auch wenn im Sulfoharnstoff ein doppelt gebundenes Schwefelatom vorhanden ist, ohne Annahme einer Umlagerung leicht verständlich, wenn die Addition des Jodmethyls unter Lösung der doppelten Bindung des Schwefels erfolgt, und die so gebildete unbeständige Verbindung in zweiter Linie unter Abspaltung von Jodwasserstoff zersetzt

¹⁾ Diese Berichte XV, 338.

²⁾ Diese Berichte XII, 1485.

wird¹⁾. Diese Ansicht erhielt eine wesentliche Stütze dadurch, dass es bei Einwirkung des Jodmethyls auf das sicher doppelt gebundenen Schwefel enthaltende Dithiocarbaminäthylen gelang, das Zwischenprodukt:



selbst zu isoliren, und zu zeigen, dass dasselbe sehr leicht Jodwasserstoff und Mercaptan abspaltet.

Ich bin genöthigt, hier einer Bemerkung von A. Bernthsen entgegenzutreten, welche derselbe seiner gemeinschaftlich mit G. Friese veröffentlichten Mittheilung über normale Dithiurethane²⁾ vorausschickt.

Zunächst glaubt er in früheren Publikationen sich das Gebiet reservirt zu haben, auf welchem sich die oben von mir erwähnten Untersuchungen bewegen und führt zum Beweise zwei Arbeiten an, deren eine (diese Berichte XII, 576) die Einwirkung von Benzylchlorid auf gewöhnlichen Sulfoharnstoff zum Gegenstand hat, und in welcher er die dabei entstehende Base weiter in ihrem Verhalten gegen Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff zu untersuchen verspricht. Dieses im Jahr 1879 gegebene Versprechen konnte mich nicht veranlassen, das Studium der Basen aufzugeben, welche ich während meiner Bemühungen, einen tetrasubstituirten Thioharnstoff darzustellen, erhalten habe.

Die zweite von Bernthsen citirte Arbeit ist in den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg N. F. Bd. III, Heft 1 veröffentlicht. Hier hat er seine Ansichten über die Constitution der Thiourethane und Thioharnstoffe ausgesprochen. Diese Arbeit ist, soweit mir bekannt ist, nach Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung erschienen und erst nach Vollendung der zweiten³⁾ mir zu Händen gekommen. Als etwas mir Neues und sehr Willkommenes habe ich derselben die Nomenklatur entnommen, kann aber deswegen meine Versuche nicht nur als weiteren Aufbau Bernthsen'scher Ansichten und von ihm geschaffener Grundlagen ansehen, wie derselbe das darzustellen bemüht ist.

Ich habe mich bestrebt, die an das Gebiet streifenden Arbeiten von Wallach⁴⁾, Liebermann⁵⁾, Bernthsen⁶⁾, sowie die Analogien

1) Wallach. Diese Berichte XI, 1590.

2) Diese Berichte XV, 563.

3) Ich habe über die Resultate derselben schon in der Sitzung vom 12. December der chemischen Gesellschaft in Berlin referirt.

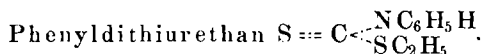
4) Diese Berichte XII, 1061; XI, 1590.

5) Ann. Chem. Pharm. 207, 154.

6) Diese Berichte XII, 575; Ann. Chem. Pharm. 192, 197.

in den betreffenden Reaktionen anzuführen und glaube dabei letzteren genügend berücksichtigt zu haben. Warum Hr. Bernthsen hervorhebt, dass ich bei dem Studium der fraglichen Verbindungen mich der nämlichen Reaktionen bedient habe, welche er ebenfalls angewandt hat, ist schwer einzusehen, da diese Reaktionen, wie er ja selbst angiebt¹⁾, keineswegs von ihm herrühren, sondern weit früher von anderen Chemikern²⁾ aufgefunden und benutzt worden sind.

Im Uebrigen stimmen meine Ansichten mit den von Bernthsen ausgesprochenen völlig überein und werden auch durch die im Nachfolgenden als Anhang zu meiner letzten Mittheilung angeführten Versuche, wie mir scheint, bestätigt.



Zunächst habe ich die Darstellung des Aethyläthers der Phenyldithiocarbaminsäure wiederholt, von welchem ich früher nur sehr geringe Mengen erhalten hatte. Man gewinnt ihn leicht, wenn man wie bei der Darstellung des Methyläthers³⁾ verfährt, indem man die aus Jodäthyl und Sulfo-carbanilid entstehende Base mit Schwefelkohlenstoff bei 150—160° im Einschlussrohr 3 Stunden erhitzt, das Produkt mit Salzsäure übersättigt und im Wasserdampfstrom destillirt. Der Aether ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig, weshalb man die Destillation unterbricht, wenn das übergegangene Oel zu erstarren beginnt. Der Rückstand wird in mässig warmem Alkohol aufgenommen und die Lösung langsam verdunstet. Das Phenyldithiurethan scheidet sich in sehr schön ausgebildeten farblosen Tafeln aus, welche bei 60° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für C ₉ H ₁₁ NS ₂	Gefunden
S ::= 32.49 pCt.	32.50

Der Aether ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird er ohne Zersetzung aufgenommen und durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Er ist löslich in Alkalien. Durch längere Einwirkung concentrirten Alkalis, sofort beim Erwärmen, wird Mercaptan abgespalten. Alkoholisches Ammoniak oder Anilin bewirken beim Kochen Entwicklung von Mercaptan und Bildung von Monophenylthioharnstoff (Schmp. 154°) resp. Thiocarbanilid. Für sich

¹⁾ Diese Berichte X, 1242.

²⁾ Hofmann. Diese Berichte II, 460.

Hobrecker. Diese Berichte II, 689.

Merz und Weith. Diese Berichte III, 25.

³⁾ Diese Berichte XV, 342.

erhitzt, liefert der Körper Phenylsenföl und Aethylmercaptan. Aus alkalischer Bleilösung scheidet er sofort Schwefelblei ab.

Hofmann hat dasselbe Urethan früher¹⁾ durch längeres Erwärmen von Phenylsenföl und Aethylmercaptan dargestellt, aber nicht näher untersucht. Er giebt den Schmelzpunkt zu 56°, also etwas niedriger, was sich wohl durch die Schwierigkeit, den Körper durch Umkrystallisiren vollständig vom Senföl zu befreien, erklärt. Ich habe diese Versuche wiederholt. Gleiche Moleküle Phenylsenföl und Aethylmercaptan wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt und dem Reaktionsprodukt das Phenylthiourethan durch Schütteln mit ganz verdünntem Alkali entzogen. Aus dem Filtrat wurde es durch Salzsäure sofort in reinen Krystallen (Schmp. 60°) gefällt.

Auf gleiche Weise wurde das

Phenylthiocarbaminamyl

dargestellt.

Werden gleiche Moleküle Phenylmercaptan und Amylsenföl längere Zeit in einer Einschlussröhre auf 160° erwärmt, so erstarrt beim Erkalten der Röhreninhalt zu einer blättrigen Krystallmasse, die nur abfiltrirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden darf, um den Aether sofort rein zu erhalten. Derselbe schmilzt bei 71°, ist löslich in verdünntem Alkali und zeigt genau dieselben Reaktionen wie der Methyl- resp. Aethyläther der Dithiocarbaminsäure.

Rathke²⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass Substanzen, welche die Gruppe $C \equiv S$ und den Anilinrest NC_6H_5H enthalten, wie die aromatischen Thioharnstoffe und das Phenylxanthogenamid ($S \equiv C \leftarrow \begin{matrix} N C_6 H_5 H \\ O C H_3 \end{matrix}$), im Gegensatz zu den analogen Sauerstoffverbindungen von Kalilauge gelöst werden. Er hat darin eine Bestätigung für die Annahme einer Schwefelwasserstoffgruppe in den Thioharnstoffen erblickt³⁾.

Liebermann⁴⁾ hat die Xanthogenamide der Phenyl- und Tolyreihe einer näheren Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass sie in Alkali löslich sind, Silbersalze bilden und wenn Jodmethyl auf die alkalische Lösung oder diese Salze einwirkt, in Methyläther übergeführt

werden, welchen die Constitution $C \begin{matrix} \nearrow N C_6 H_5 \\ \vdots S C H_3 \\ \searrow O C_2 H_5 \end{matrix}$ zukommt. Hiernach

¹⁾ Diese Berichte II, 117.

²⁾ Diese Berichte XII, 772.

³⁾ Diese Berichte XIV, 640.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, pg. 121.

schreibt er auch dem Silbersalz die Constitution $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \nearrow \text{S Ag} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$ zu und

hält für das Phenylxanthogenamid selbst die Constitution $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \nearrow \text{S H} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$

nicht für unwahrscheinlich, so dass dasselbe aus Phenylsenföl und Alkohol unter Lösung der doppelten Bindung des Schwefels, nicht der des Stickstoffs (wie früher angenommen wurde) gebildet worden sei.

Dieser Ansicht ist Bernthsen¹⁾ entgegengetreten, der auf die Analogie im Verhalten der Xanthogenamide und Dithiourethane mit den von O. Wallach dargestellten Isothiamiden hinweist, und wie letzterer das Natronsalz der Thiamide $\text{R}-\text{C}=\text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{N R Na} \\ \searrow \end{array}$, so das Silber-

salz des Phenylxanthogenamids als $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ Ag} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$ auffasst.

Ich habe dann²⁾ mittelst der Schwefelkohlenstoffreaktion aus Phenylimidophenylcarbaminmethyl und -Aethyl den Methyl- und Aethyläther der Phenylidithiocarbaminsäure (das Phenylidithiourethan) und als ersten völlig substituirten Aether dieser Säure das Phenylidithiocarbaminäthylen dargestellt, und glaube, dass aus dieser Bildungsweise, bei welcher die Phenylimidgruppe durch Schwefel ersetzt wurde, die Constitution $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ H} \\ \searrow \text{S C}_2\text{H}_5 \end{array}$ u. s. w., also die von Bernthsen befürwortete, gefolgert werden darf, wenigstens wenn man nicht eine Umlagerung annehmen will, eine Annahme, zu welcher das Verhalten gegen Kaliumhydrat oder Jodmethyl nach Vorstehendem nicht nöthigt.

Dies gilt natürlich auch für die Xanthogenamide (Liebermann's Thiourethane $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ H} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$).

Ich habe versucht, aus dem Phenylidithiourethan ein Silbersalz und einen Methyläther, wie sie derselbe aus den Xanthogenamiden erhalten hat, darzustellen. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Urethan's eine mit Alkohol versetzte möglichst neutrale Silberlösung, so fällt in der That in weissen Nadeln ein Salz aus, das sich aber schon beim Trocknen in Senföl und Mercaptan zersetzt. Erwärmt man die Lösung des Phenylidithiurethans gelinde mit Quecksilberoxyd, so scheidet sich sofort Mercaptansilber aus, indem der Geruch nach Phenylsenföl auftritt. Diese so leicht eintretende Mercaptanentwicklung gestattete auch nicht die Bildung eines Aethers.

1) Verhandl. des naturhist. Vereins zu Heidelberg. N. F. III. Bd. I.

2) Diese Berichte XV, 342.

Bernthsen hat in Gemeinschaft mit G. Friese das Aethylphenyldithiurethan, also einen völlig durch einwerthige Alkoholradikale substituirtten Aether der Dithiocarbaminsäure gewonnen, und beabsichtigt ebenso einen normalen, völlig alkylirten Thioharnstoff darzustellen. Er hofft zeigen zu können, dass die Thioharnstoffe und Thiourethane diesen völlig substituirtten und deshalb der Constitution nach ganz sicher bestimmten Verbindungen im chemischen Verhalten entsprechen. Ich kann diese Hoffnung nicht theilen, da die völlig substituirtten Dithiurethane und Xanthogenamide, wie aus Liebermann's, Bernthsen's und meiner letzten Mittheilung und aus der nachstehenden Arbeit über die entsprechenden Tolylyverbindungen hervorgeht, sich so ganz anders, wie die nicht vollständig substituirtten verhalten. Im Gegensatz zu letzteren sind die ersteren unzersezt oder fast unzersezt flüchtig, geben mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaktion mehr (oder wenigstens erst nach Zusatz von Natriumamalgam) und lösen sich nicht in Alkali. Sie geben mit Jodmethyl beständigere Additionsprodukte. Die völlig substituirtten Thioharnstoffe lassen sich wahrscheinlich durch Kochen mit alkalischer Bleilösung nicht mehr entschwefeln. Auch ich glaube mit Bernthsen, dass Verbindungen, in welchen die Atom-

gruppen $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ vorhanden sind, gegen alkalische

Bleilösung und wie ich vermuthe, gegen Alkalien und gegen Jodmethyl sich gleich verhalten werden.

Hiernach wird sich für die nicht vollständig substituirtten Verbindungen ein besserer Beweis für das Vorhandensein eines doppelt gebundenen Schwefelatoms, als der, welcher sich aus der Ersetzung einer Imidgruppe durch Schwefel ergibt, kaum finden lassen.

Im Anschluss an meine frühere Mittheilung möchte ich noch anführen, dass, analog, wie nach Andreasch¹⁾ Sulphydantoïn aus Cyanamid und Thyoglycolsäure entsteht, das Phenylimidophenylcarbamithiomethyl, durch längeres Stehenlassen eines Gemenges gleicher Moleküle von Carbodiphenylimid und Aethylmercaptan, also der Bestandtheile, in welche es beim Erhitzen zerfällt, synthetisch dargestellt werden kann. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine Base, die nach Ueberführung in das salzsaure Salz und Fällung der wässrigen Lösung desselben mit Natriumcarbonat in den früher beschriebenen²⁾ Nadeln (Schmelzpunkt 73⁰) erhalten wird. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt ein Körper zurück, der sich sehr leicht in Benzol löst, mit Alkohol aus dieser Lösung wieder ausgefällt werden kann, bei 142⁰ schmilzt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1423.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1490.

und mit Salzsäure ausgekocht Carbanilid liefert. Derselbe war bei der geringen Menge, welche mir bis jetzt zur Verfügung stand, von einer Spur eines schwefelhaltigen Produktes (1 pCt. Schwefel) nicht zu befreien. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd auf Carboditolyimid stimmen. Die Untersuchung des Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

261. W. Will und O. Bielschowski: Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolythioharnstoffe.

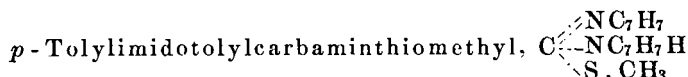
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXC.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Mai von W. Will.)

(Eingegangen am 3. Juni.)

Die Resultate, welche das Studium der aus Jodalkylen und Thioharnstoffen der Phenylreihe entstehenden Verbindungen ergeben hat¹⁾, haben uns veranlasst, die Untersuchung auf die Thioharnstoffe der Tolyreihe und zwar zunächst der Para- und Orthoverbindungen auszudehnen. Es hat sich gezeigt, dass die Einwirkung der in der Phenylreihe beobachteten ganz analog verläuft.

Es bilden sich beim Digeriren der Thioharnstoffe mit den Jodalkylen die halogenwasserstoffsäuren Salze schön krystallisirender Basen. Die Methyl- und Aethylbasen spalten beim Erhitzen leicht Mercaptan ab; die Aethylenbasen sind unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr werden aus den Basen Aether der Tolyrcarbaminthio- und -dithiosäure erhalten, unter denen wieder die Methyl- und Aethyläther leicht in Mercaptan und Tolyrcyanat resp. Tolylsenfölg gespalten werden, während die Aethylenäther unzersetzt flüchtig sind. Tolyldithiocarbaminäthylen vereinigt sich wiederum mit Jodmethyl und bildet damit eine schön krystallisirende Verbindung, die ihrerseits wieder leicht Jodmethyl und Mercaptan abspaltet.



Gleiche Moleküle Paraditolythioharnstoff und Jodmethyl werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis das Ganze zu einer harten weissen Krystallmasse, dem jodwasserstoffsäuren Salz der Base erstarrt. Dasselbe wird in viel siedendem Wasser gelöst

¹⁾ W. Will; diese Berichte XIV, 1485 und XV, 338.