

überhaupt nicht zu verbinden. Für den Versuch benutzte ich ein prachtvoll krystallisirtes Präparat von Herrn Dr. Scheibler, welches ich durch Vermittlung von Herrn V. Meyer erhielt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Bei dieser und der vorhergehenden Arbeit habe ich mich der eifrigen und werthvollen Hilfe von Herrn Dr. Reisenegger erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

**149. Alfonso Tursini: Ueber die Einwirkung der Persulfocyanensäure auf einige aromatische Monamine.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch Erhitzen von Anilin mit Persulfocyanensäure hat Glutz<sup>1)</sup> einen Körper erhalten, dessen Zusammensetzung derjenigen eines Monophenylthiobiurets,  $C_6H_5HNCSNHCSNH_2$ , entspricht, dessen Constitution jedoch noch nicht festgestellt ist.

In ganz analoger Weise lässt sich durch Erhitzen von Paratoluidin mit Persulfocyanensäure ein Monotolythiobiuret gewinnen. Zu dem Ende wurden 2 Th. Paratoluidin mit 1 Th. Persulfocyanensäure vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, bis sich die Säure im geschmolzenen Toluidin gelöst hatte, und eine gelbe Flüssigkeit entstanden war. Selbige erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Masse, welche aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirt; sie lösen sich in Natriumhydrat und werden durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt. In dieser Weise gereinigt, schmolz der Körper bei  $158^{\circ}$  und ergab bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel  $C_9H_{11}N_3S_2$  sprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	48.00	48.34 pCt.
H	4.88	5.30 »
S	28.44	28.66 »

Das Monophenylthiobiuret löst sich, wie Glutz angiebt, in einer warmen Eisenchloridlösung und krystallisirt daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln, welche ein Chlorhydrat darstellen; die Tolylverbindung liefert unter denselben Bedingungen ein krystallinisches Pulver, welches aus Alkohol in grossen Krystallen anschießt.

<sup>1)</sup> Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 44.

Die Thiobiurete besitzen sauren Charakter, insofern sie von Alkalien gelöst und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden werden: dies Verhalten veranlasste mich, die Einwirkung von Alkyljodiden auf die geschwefelten Biurete zu studiren.

Löst man 1 Mol. Monophenylthiobiuret in einer Mischung von Alkohol mit wässrigem Ammoniak und fügt etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid hinzu, so verliert die Flüssigkeit bald ihre gelbe Farbe; wird nun die noch warme Lösung mit kaltem Wasser vermischt, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel, welches nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelt sich diese Masse in rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt  $109^{\circ}$ . Der Analyse nach kommt diesem Körper die Formel  $C_{10}H_{13}N_3S_2$  zu, welche einem Aethylphenylthiobiuret  $C_8H_8N_3S_2 \cdot C_2H_5$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	50.21	50.17 pCt.
H	5.44	5.93 »
S	26.78	26.42 »

In ganz analoger Weise habe ich aus der *p*-Tolylverbindung ein Aethyltolylthiobiuret,  $C_{11}H_{15}N_3S_2$ , erhalten, welches aus Alkohol in grossen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei  $134^{\circ}$  liegt.

Der Formel  $C_{11}H_{15}N_3S_2 = C_9H_{10}N_3S_2 \cdot C_2H_5$  entsprechen folgende Werthe:

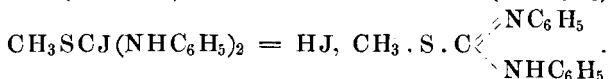
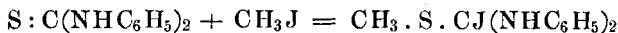
	Berechnet	Gefunden
C	52.17	52.63 pCt.
H	5.93	6.45 »
S	25.29	24.79 »
N	16.60	16.52 »

Wendet man anstatt Aethyljodid Methyljodid an, so erhält man ebenfalls schön-krystallisirende Verbindungen.

Bezüglich der Constitution der beiden Aethylkörper sei bemerkt, dass die Aethylgruppe anscheinend an einem der beiden Schwefelatome des Biuret haftet; denn sowohl bei der Darstellung dieser Verbindungen wie bei vorsichtiger Destillation derselben macht sich ein starker Mercaptangeruch bemerkbar; das Aethyljodid würde demnach auf die geschwefelten Biurete eine ähnliche Wirkung geübt haben, wie sie den Versuchen W. Will's <sup>1)</sup> zufolge bei den Schwefelharntstoffen erfolgt. Der genannte Forscher erhielt z. B. aus dem Sulfocarbanilid

<sup>1)</sup> Will, diese Berichte XIV, 1489; XV, 338.

und Methyljodid das Jodhydrat des Phenylimidophenylthiocarbaminsäuremethyläthers,  $C_{14}H_{14}N_2SHJ$ ; nach folgenden Gleichungen:



Bei den von mir untersuchten Thiobiureten ( $RNHCSNHCSNH_2$ ) muss es natürlich dahingestellt bleiben, an welches der beiden Schwefelatome das Aethyl sich angelagert hat; es lässt sich ferner nicht entscheiden, welches der drei, ausserhalb der Phenyl- beziehungsweise Toly-Gruppe, vorhandenen Wasserstoffatome mit dem Jod als Jodwasserstoff ausgetreten ist.

Auch Acetylchlorid wirkt auf Phenyl- resp. Tolythiobiuret ein, wenn man die betreffenden Gemische am Rückflusskühler erhitzt, bis die Masse eine gelbe Färbung angenommen hat. Lässt man hierauf das überschüssige Acetylchlorid langsam verdunsten, so bleibt eine gelbe, aus Alkohol krystallisirbare Masse zurück. Der aus *p*-Tolythiobiuret auf diese Weise dargestellte Körper krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei  $166^\circ$  unter Zersetzung. Bei der Analyse lieferte er folgende Zahlen, welche auf ein Acetylphenylthiobiuret,  $C_{11}H_{13}N_3S_2O = C_8H_{10}N_3S_2C_2H_3O$ , hindeuten.

	Berechnet	Gefunden
C	49.43	49.17 pCt.
H	4.88	5.23 »
S	23.97	23.50 »

#### Einwirkung von Dimethylanilin auf Persulfocycansäure.

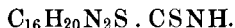
Dimethylanilin verhält sich ganz anders zur Persulfocycansäure als Anilin und Toluidin. Erwärmt man eine Mischung von etwa 20 g Persulfocycansäure und 30 g Dimethylanilin, so wird zunächst die Säure gelöst; bei weiterem Erhitzen findet eine lebhaft Gasentwicklung statt, indem die Masse eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Lässt man jetzt erkalten, so gesteht die Masse zu einem dicken Brei, welcher sich aus wenig Alkohol umkrystallisiren lässt. Wird die abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Krystallmasse mit Aether ausgeschüttelt, so geht ein Theil in Lösung und durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des dabei verbleibenden Rückstandes lässt sich ein bei  $125^\circ$  schmelzender Körper gewinnen, auf welchen ich später zurückkommen werde.

Der in Aether unlösliche Theil aus Alkohol krystallisirt, liefert perlmutterglänzende Blättchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren bei  $168^\circ$  schmelzen. Löst man diese Krystalle aber in Salzsäure auf, so fällt auf Zusatz von Alkali (Natron oder Ammoniak) eine

Verbindung, deren Schmelzpunkt bei  $125^{\circ}$  liegt. Diese Versuche lehren, dass der bei  $168^{\circ}$  schmelzende Körper das Sulfoeyansäuresalz einer bei  $125^{\circ}$  schmelzenden Base ist; in der That lassen sich in der von der bei  $125^{\circ}$  schmelzenden Verbindung abfiltrirten, alkalischen Flüssigkeit reichliche Mengen von Sulfoeyansäure nachweisen. Das bei  $168^{\circ}$  schmelzende Salz lässt sich, wie vorauszusehen war, auch erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Sulfoeyansäure mit der Base vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  eindampft.

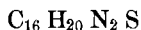
Auf die angegebene Weise gewonnen, zeigt die bei  $125^{\circ}$  schmelzende Base eine gelbliche Färbung, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lässt, welche aber verschwindet, wenn man die Base mit Zinn und Salzsäure erwärmt (wobei etwas Schwefelwasserstoff entweicht) und zu der entfärbten Flüssigkeit soviel Alkali fügt, dass das zuerst gefällte Zinnhydrat wiederum gelöst wird. Die abgeschiedene Base schießt nunmehr aus Alkohol in weissen Krystallen an. Die neue Base ist leicht löslich in Salzsäure; Platinchlorid erzeugt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der aber nur wenig stabil ist und deshalb wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht analysirt werden konnte. Es gelang mir nicht, die Base durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr selbst bei  $200^{\circ}$  zu zersetzen. Auch mit Kaliumhydrat geschmolzen erwies sie sich beständig. Sie lässt sich auch bei sehr hoher Temperatur fast unzersetzt destilliren. Ein ganz ähnliches Verhalten wie die beschriebene Base zeigt das von Merz und Weith entdeckte Thioanilin<sup>1)</sup>, und diese Wahrnehmung führte auf die Vermuthung, dass man es hier mit einer dem Thioanilin nahestehenden Verbindung, in der That mit einem Tetramethylthioanilin,  $C_{16}H_{20}N_2S = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2S$ , zu thun habe.

Die Analyse hat diese Vermuthung in jeder Beziehung bestätigt. Das bei  $168^{\circ}$  schmelzende Salz hat die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	61.63	61.70 pCt.
H	6.34	6.43 »
S	19.33	19.00 »

Die freie Base ist nach der Formel

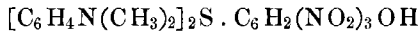


zusammengesetzt, welcher folgende Werthe entsprechen:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.59	70.10	— — pCt.
H	7.35	7.67	— — »
S	11.76	—	11.72 — »
N	10.29	—	— 10.81 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 384.

Ich hätte die Formel des tetramethylirten Thioanilins gern durch die Analyse einiger Salze noch weiter bestätigt, leider sind diese Salze höchst unbeständig. Das Hydrochlorat sowohl wie das Sulfat ist sehr leicht löslich, das Oxalat ist zwar krystallinisch, zersetzt sich aber alsbald, wenn man versucht, es aus Wasser oder aus Alkohol umzu-krystallisiren. Das einzige Salz, welches ich, ausser dem bereits aufgeführten Sulfocyanhydrat, in einem für die Analyse geeigneten Zustande habe erhalten können, ist das Pikrat. Es schiesst in schönen, gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Nadeln an, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure mit einer heissen, alkoholischen Lösung der Thiobase vermischt. Der Formel

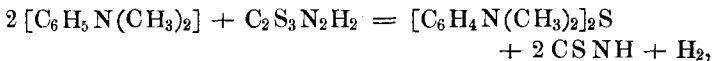


entsprechen folgende Werthe:

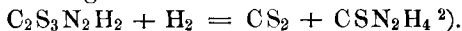
	Berechnet	Gefunden
C	52.69	52.84 pCt.
H	4.59	4.28 »
N	13.97	13.97 »
S	6.38	5.89 »

Versuche, die methylirte Base durch Erhitzen von Schwefel mit Dimethylanilin zu erhalten, blieben resultatlos; auch aus Chlorschwefel und Dimethylanilin lässt sie sich, wie aus einer Untersuchung von Hanimann<sup>1)</sup> hervorgeht, nicht bereiten.

Die Reaction, welche bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Persulfocyanensäure eintritt, ist keine ganz einfache. Die Bildung des Tetramethylthioanilins lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung veranschaulichen:



und die beiden freiwerdenden Wasserstoffatome könnten auf Persulfocyanensäure wirkend, zur Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelcyanammonium beitragen:



In der That treten bei der Einwirkung von Persulfocyanensäure auf Dimethylanilin Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf, welche beiden letzteren durch eine weitere Umbildung des Schwefelcyanammoniums unter dem Einfluss der Wärme entstehen können.

Versuche aus dem dimethylirten Paratoluidin auf ähnliche Weise ein tetramethylirtes Thiotoluidin zu gewinnen, haben bisher zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 403.

<sup>2)</sup> Beilstein, Hdbch. org. Chem. (1881), 705.