

Zum Schlusse mag hier noch ein Versuch Erwähnung finden, welchen ich im Laufe der Arbeit über Phosgen mit Urethan angestellt. Urethan [7 Theile] und Phosgen [1 Theil] in Benzol gelöst, wurden im Rohr auf 75° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Salzsäure und das Benzol enthielt eine chlorfreie Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform langsam den Schmelzpunkt 194° erreichte. Analysen und Umwandlung in Biuret bewiesen, dass Allophansäureäthylester vorlag; selbiger kann entweder nach der Gleichung



entstanden sein, oder es hat sich intermediär Carbonyldiurethan  $\text{CO}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$  gebildet, welches beim Umkrystallisiren zerfallen ist. Aehnliche Versuche über die Einwirkung des Phosgens auf Alanin führten zu keinem Resultate.

#### 489. A. Wohl: Derivate des Thioformaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung erhielt A. W. Hofmann<sup>1)</sup> durch Kochen mit Salzsäure den Thioparaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$  (Schmp. 216°), der schon früher von Girard<sup>2)</sup> aus Schwefelkohlenstoff mittelst Zink und Salzsäure dargestellt worden war, und der auch aus Methylenjodid<sup>3)</sup> und Natriumsulfid und ferner aus Thiocyanssäure<sup>4)</sup> und nascirendem Wasserstoff entsteht. Dann hat Renard<sup>5)</sup> durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine rohe Formaldehydlösung, die durch Elektrolyse von angesäuertem Glycerin gewonnen war, einen amorphen, wachsartigen Körper (Schmp. 82°) erhalten, für den er die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$  giebt.

Im Anschlusse an das Studium der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Hexamethylenamin, über das ich im Folgenden berichte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 152.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 306.

<sup>3)</sup> Husemann, Ann. Chem. Pharm. 126, 294.

<sup>4)</sup> Hofmann, Zeitschr. für Chem. (2) 4, 689.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. [5] 17, 307.

habe ich auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd wieder in den Kreis der Untersuchung gezogen und theile des Semesterschlusses halber schon jetzt die bisher erlangten Resultate mit.

Thiometafomaldehyd,  $(\text{CH}_2\text{S})_n$ . Erwärmt man eine wässrige oder alkoholische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Hexamethylenaminlösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich eine weisse, amorphe Substanz aus, während viel unverändertes Hexamethylenamin in Lösung bleibt; doch gelingt es, die gesammte Menge der Base in die neue Verbindung überzuführen, wenn man in die siedende, mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit längere Zeit (etwa 10 Stunden) Schwefelwasserstoff einleitet, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt. Durch Waschen mit Wasser und Salzsäure und durch Auskochen mit Eisessig und Alkohol von stickstoffhaltigen und stickstofffreien Beimengungen befreit, stellt die Substanz ein zartes, weisses Pulver dar, welches eigenthümlich riecht, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, bei  $175-176^\circ$  schmilzt und, höher erhitzt, zersetzt wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $100^\circ$  getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_2\text{S})_n$
C	26.49	26.09 pCt.
H	4.85	4.35 »
S	68.68 <sup>1)</sup>	69.57 »

Die Molekulargrösse der Verbindung hat sich nicht feststellen lassen, da sie weder unzersetzt flüchtig ist, noch mit Platin- oder Quecksilberchlorid Doppelsalze bildet; es muss also dahingestellt bleiben, ob sie mit dem bekannten Trithioformaldehyd isomer oder polymer ist. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung unter theilweiser Oxydation (Geruch nach Schwefligsäure) gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser grösstentheils unverändert wieder aus.

Es wurde der Versuch angestellt, aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Hexamethylenaminlösung das Thialdin der Methylenreihe zu gewinnen. Beim Verdunsten der Lösung in vacuo hinterblieb in der Hauptmenge unzersetzt Hexamethylenamin, durchsetzt von weissen Krystallen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren sind und eine schwefelhaltige Base darstellen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig von  $120^\circ$  bis gegen  $160^\circ$  hob; zur Unter-

<sup>1)</sup> Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz im Einschlussrohre mit rauchender Salpetersäure 4 Stunden auf  $250^\circ$  erhitzt, dann wurde die Flüssigkeit in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand mit überschüssigem Natriumcarbonat und etwas Kaliumchlorat versetzt, zur Trockene eingedampft, geglüht und in der Schmelze die Schwefelsäure wie üblich gefällt. Schwefelbestimmungen nach Carius gaben selbst nach längerer Digestionsdauer zu niedrige Zahlen.

suchung reichte indess die geringe Menge nicht aus. Ebenso wenig liess sich das Thioformaldin erhalten, als man eine verdünnte, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Formaldehydlösung mit Ammoniak versetzte und stehen liess.

Bessere Resultate werden bei Anwendung von Methylamin statt des Ammoniaks erzielt.

Methylthioformaldin,  $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{NCH}_3$ . 50 ccm einer etwa 20procentigen Formaldehydlösung werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 200 ccm Wasser versetzt, filtrirt und unter Umrühren schnell mit 20 ccm einer 30procentigen Methylaminlösung vermischt. Die Lösung bleibt einige Augenblicke klar, dann trübt sie sich milchig und setzt im Verlauf von etwa 24 Stunden farblose Krystalle ab. Man leitet nunmehr von Neuem Schwefelwasserstoff ein bis zum Verschwinden der Trübung, wobei sich die Hauptmenge der neuen Verbindung ausscheidet. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, durch Lösen in Aether von Verunreinigungen befreit und krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in Nadeln aus, welche einen unangenehmen, lang anhaftenden Geruch besitzen und über Schwefelsäure getrocknet bei  $65^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}_2\text{N}$
C	35.26	35.55 pCt.
H	6.79	6.67 »
N	10.50	10.37 »
S	47.16	47.41 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie siedet gegen  $185^\circ$  und geht dabei zum grössten Theil in eine bei  $130\text{--}140^\circ$  schmelzende Substanz über. Aus der alkoholischen Lösung fallen Silbernitrat eine gelbe, Quecksilberchlorid eine weisse, amorphe Verbindung und concentrirte Salzsäure (aus der alkoholisch-ätherischen Lösung) ein salzsaures Salz in weissen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind und bei  $188^\circ$  unter Zersetzung schmelzen; die wässrige Lösung reagirt sauer und bildet mit Platinchlorid einen gelben, sich sehr bald zersetzenden Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{NCH}_3\text{HCl}$
Cl	20.55	20.70 pCt.

Das Methylthioformaldin ist eine tertiäre Base, denn es vereinigt sich mit einem Molekül Methyljodid zu

Dimethylthioformaldiniumjodid. 1 Molekül Methylthioformaldin wird in Aether gelöst und mit etwas mehr als 1 Molekül Methyljodid versetzt. Nach 2 — 3 Tagen ist die Flüssigkeit zu einem Brei

feiner, glänzender Nadeln erstarrt, die nach dem Auswaschen mit Aether rein sind. Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$
J	45.73	45.85 pCt.

Die Substanz schmilzt zwischen 161—163° zu einer rothen Flüssigkeit, ist nicht in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Mit Silberchlorid geht das Jodid in das Chlorhydrat über, welches auch neutral reagirt und beim Verdunsten der wässrigen Lösung in langen Nadeln krystallisirt. Silbernitrat erzeugt in der Lösung desselben eine gelbe, Quecksilberchlorid eine weisse, amorphe Fällung, und Platinchlorid giebt ein sehr beständiges, hellgelbes, krystallinisches Doppelsalz, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und sich bei 100° ohne Zersetzung trocken lässt.

	Gefunden	Ber. für $[(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PtCl}_6$
Pt	27.91	27.44 pCt.

Das Dimethylthioformaldiniumjodid wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen, von heisser Lauge aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder aus und wird erst bei längerem Kochen langsam zersetzt.

In wässriger Lösung mit Silberoxyd gekocht giebt das Jodid eine stark alkalisch reagirende Ammoniumbase; dieselbe liess sich nicht isoliren, denn beim Eindampfen der filtrirten Lösung hinterblieb ein Oel, das nicht mehr alkalisch reagirte und in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid keine Fällung mehr gab.

Die Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den hypothetischen Thioformaldehyd, wie er auf Grund der Bildung von Methylthioformaldin in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung als vorhanden angenommen werden muss, giebt je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen verschiedene Resultate. In sehr concentrirten Lösungen oder in der Wärme bilden sich fast ausschliesslich polymere Sulfaldehyde. Bei mittlerer Concentration oder bei einem Ueberschuss von Formaldehyd oder Schwefelwasserstoff entstehen basische, stickstoff- und schwefelhaltige, leicht bewegliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Oele, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Es ist deshalb nothwendig, bei der Darstellung des Methylthioformaldins die angegebenen Verhältnisse genau innezuhalten. Auch die Einwirkung von Aethylamin und Anilin auf den hypothetischen Thioformaldehyd wurde untersucht; es ist aber nicht gelungen, die Bedingungen für die Bildung krystallisirter Thioformaldine aufzufinden.