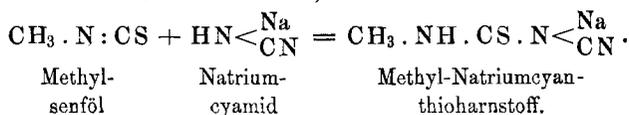


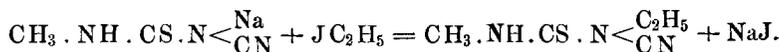
257. Otto Hecht: Ueber dialkylierte Cyanthioharnstoffe.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Jahre 1886 hat Wunderlich ¹⁾ in einer vorläufigen Mittheilung »Ueber Carbamincyamide« gezeigt, dass Natriumcyanamid sich in alkoholischer Lösung mit Senfölen leicht zu krystallinischen, neutral reagirenden Natriumsalzen vereinigt, welche man als Natriumcyanthioharnstoffe betrachten kann; z. B.



Bei der Behandlung dieser Natriumsalze mit Alkylhalogenüren wird das Natrium durch Alkyl ersetzt; z. B.



Von den so entstehenden dialkylierten Cyanthioharnstoffen hat Wunderlich das Methylthiocarbaminäthylcyamid, das Aethylthiocarbaminmethylcyamid, Allylthiocarbaminmethylcyamid und Phenylthiocarbaminäthylcyamid kurz beschrieben. Nachdem die nach verschiedenen Richtungen hin noch interessante Resultate versprechenden Synthesen mit Natriumcyanamid in Folge des Uebertritts Wunderlich's in die Praxis eine längere Unterbrechung erfahren haben, nahm ich dieselben in neuerer Zeit wieder auf und erlaube mir heute, die Beschreibung einer grösseren Anzahl dialkyliert Cyanthioharnstoffe mitzutheilen.

I. Methylthiocarbamin-Alkylecyamide.

1. Methylthiocarbamin-Methylecyamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{array} \right. .$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden moleculare Mengen von Methylsenföl und Natriumcyanamid in alkoholischer Lösung vorsichtig vermischt; hierauf wurde 1 Molekül Methyljodür zugefügt und die Mischung nach kurzem Erwärmen zur Trockene eingedampft. Da der Cyanthioharnstoff wegen seiner leichten Löslichkeit durch heisses Wasser von dem Jodnatrium nicht getrennt werden konnte, wurde die Trennung durch Alkohol bewerkstelligt und die Verbindung aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. So erhält man den dimethylirten Cyanthioharnstoff in wasserhellen, perlmutterglänzenden Krystallblättern, welche beim Erwärmen im Schmelzröhrchen von 185° an sich gelb färben und zwischen 194 und 195° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 448.

Die Verbindung löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht, weit reichlicher als die höheren Homologen; sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

0.2224 g Substanz gaben nach Carius 0.3984 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_4H_7N_3S$	Gefunden
Schwefel	24.8	24.6 pCt.

2. Methylthiocarbamin-Propylcyamid, $CH_3.NH.CS.N \begin{smallmatrix} < C_3H_7 \\ CN \end{smallmatrix}$.

Natriumcyanamid wurde mit der äquivalenten Menge Methylsenföl, letzteres in Alkohol gelöst, versetzt, dann der Alkohol grösstentheils verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Methylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit der äquivalenten Menge Propyljodür in alkoholischer Lösung versetzt, die Mischung kurze Zeit erwärmt und der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt. Das zurückbleibende Gemenge von Jodnatrium und Cyanthioharnstoff löst man in heissem Wasser, welches beim Erkalten den substituirten Harnstoff auskrystallisiren lässt.

Derselbe bildet ziemlich grosse, stark glänzende Blätter und Nadeln welche bei 90.5° schmelzen. Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ausserordentlich leicht in Aceton und Chloroform. In Alkohol, Benzol und Essigsäure ist er leicht löslich, ziemlich schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroleumäther. Aehnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen auch alle folgenden Verbindungen, soweit nichts anderes bemerkt ist.

0.2084 g Substanz gaben nach Carius 0.3085 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.4	20.3 pCt.

3. Methylthiocarbamin-Allylcyamid, $CH_3.NH.CS.N \begin{smallmatrix} < C_3H_5 \\ CN \end{smallmatrix}$,

aus Methylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür bereitet, zuerst aus heissem Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 77.5° . In den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die vorausgehende Verbindung.

0.2060 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3045 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_9N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.6	20.3 pCt.

4. Methylthiocarbamin-Benzylcyamid, $CH_3.NH.CS.N \begin{smallmatrix} < C_7H_7 \\ CN \end{smallmatrix}$.

Methylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Benzylchlorür versetzt, die Mischung

10 Minuten lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann heiss filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates schied sich eine weisse krystallinische Masse aus, welche man aus wässerigem Alkohol umkrystallisirte.

Die Verbindung erscheint nun als weisses Krystallpulver, aus kleinen Nadelchen bestehend. Sie schmilzt unter schwacher Braunfärbung bei 173°. Sie löst sich auch in heissem Wasser nur sehr wenig, noch schwerer in kaltem. Ziemlich leicht löst sie sich in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten daraus in Nadeln. Nur in Aceton ist sie sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

0.2110 g Substanz gaben nach Carius 0.2339 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 15.6	15.2 pCt. ¹⁾

II. Aethylthiocarbamin-Alkylcyamide.

5. Aethylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}$.

Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Aethyljodür behandelt, der Alkohol verjagt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Der beim Erkalten ausfallende Cyanthioharnstoff wurde aus 90procentigem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält ihn so in wasserhellen oder weissen, glasglänzenden Krystalllamellen. Er schmilzt scharf bei 98.2° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei etwa 94° blättrig krystallinisch erstarrt.

0.2025 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3021 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 20.4	20.5 pCt.

6. Aethylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_3H_7 \\ CN \end{matrix}$,

aus Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid und Propyljodür auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Lockere, blendend weisse Krystallmasse, aus feinen Nadeln und Blättchen bestehend. Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 74.7° und erstarrt wieder krystallinisch bei 71°.

¹⁾ Da die Schwefelbestimmungen nach Carius bei diesen schwer oxydirbaren Verbindungen wie in vorliegendem Fall häufig ein zu niedriges Resultat ergaben, so wurden die meisten Bestimmungen nach der viel zu wenig bekannten vortrefflichen Methode von Bunsen und Russell, Journ. f. prakt. Chem. 64, 230 durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und Soda ausgeführt.

0.2040 g Substanz gaben nach Carius 0.2754 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_7H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	18.7	18.5 pCt.

7. Aethylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N \left\langle \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ CN \end{smallmatrix} \right.$,

aus Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür bereitet. Weisse perlmutterglänzende, unter dem Druck der Finger aneinander haftende Blättchen, welche unzersetzt bei 81.2° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, schmelzen sie in heissem zunächst und lösen sich dann ziemlich leicht darin auf. Ausserordentlich leicht löst sich die Verbindung in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Eisessig, schwer in kaltem, leichter in heissem Petroleumäther.

0.2042 g Substanz gaben 43.7 ccm Stickstoff ¹⁾ bei 17.4° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{11}N_3S$	Gefunden
Stickstoff	24.9	25.0 pCt.

8. Aethylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N \left\langle \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ CN \end{smallmatrix} \right.$.

Der Aethylnatriumcyanthioharnstoff wurde in heissem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorür $\frac{1}{4}$ Stunde lang in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Von dem Kochsalzniederschlag wurde siedendheiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der Aethylbenzylcyanthioharnstoff aus, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten wurde.

Weisses, kleinkrystallinisches, aus Schüppchen bestehendes Pulver; es schmilzt bei 143.5° und färbt sich dabei schwach gelb. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ungefähr so wie die Methylbenzylverbindung.

0.1950 g Substanz gaben nach Bunsen Russell 0.2082 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	14.6	14.7 pCt.

III. Propylthiocarbamin-Alkylecyamide.

9. Propylthiocarbamin-Methylcyamid, $C_3H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N \left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CN \end{smallmatrix} \right.$,

aus Propylthiocarbamin-Natriumcyamid und Methyljodür in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Jodnatrium mit Wasser ausgezogen und der Cyanthioharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildete nun zarte, weisse, perlmutter-

¹⁾ Ueber Kalilauge gemessen; Tension derselben nach Kreuzler, Fres. Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 445.

glänzende Blättchen, welche bei 115° unzersetzt schmelzen und bei etwa 112° wieder erstarren.

0.2243 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3316 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_6H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.4	20.3 pCt.

10. Propylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N < \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ CN \end{smallmatrix}$, aus dem Natriumsalz mit Aethyljodür bereitet und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Undeutlich begrenzte Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 56° .

0.2639 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3553 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	18.7	18.5 pCt.

11. Propylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N < \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ CN \end{smallmatrix}$, aus der Natriumverbindung mit Propyljodür dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Lockeres, weisses Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend und bei 56° unzersetzt schmelzend.

0.1677 g Substanz gaben nach Carius 0.2128 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.3	17.4 pCt.

12. Propylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N < \begin{smallmatrix} C_3H_5 \\ CN \end{smallmatrix}$, aus Propylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür wie die vorausgehenden Verbindungen bereitet, ist eine lockere, beim Daraufdrücken zusammenbackende Krystallmasse, aus feinen, blendend-weissen, seideglänzenden Nadeln bestehend. Schmelzpunkt 50.3° .

0.1934 g Substanz gaben nach Carius 0.2449 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.5	17.4 pCt.

13. Propylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ CN \end{smallmatrix}$.

Moleculare Mengen von Natriumcyamid und Propylsenföl wurden in alkoholischer Lösung vereinigt, die berechnete Menge Benzylchlorür zugefügt, die Mischung noch mit Aceton verdünnt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die vom ausgeschiedenen Chlor-natrium heiss abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten nichts aus. Beim Eindampfen derselben blieben gelbe Nadeln zurück, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser weiss erhalten wurden. Sie schmelzen unter unbedeutender Färbung bei 113° , lösen sich in viel siedendem Wasser unter vorausgehender Verflüssigung auf und scheiden

sich beim Erkalten nahezu vollständig wieder aus. Gegen organische Lösungsmittel verhalten sie sich den übrigen Gliedern der Gruppe ähnlich.

0.1692 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1724 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel 13.7	14.0 pCt.

IV. Allylthiocarbamin-Alkylcyamide.

Das von Wunderlich schon beschriebene Allylthiocarbamin-Natriumcyamid ist wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol und seiner Neigung, beim Eindampfen der alkoholischen Lösung schmierige Zersetzungsproducte zu bilden, schwerer als die übrigen Natriumverbindungen rein zu erhalten, weshalb auch die Ausbeute an dialkylierten Cyanthioharnstoffen in dieser Gruppe hinter derjenigen in den anderen Gruppen zurückbleibt.

14. Allylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}$.

Das Natriumsalz wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Aethyljodür behandelt, die Aethylverbindung von braunen Nebenproducten durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und zuletzt noch aus wässrigem Alkohol krystallisirt. Sie bildete dann feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63.2° .

0.1087 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1481 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 18.9	18.7 pCt.

15. Allylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_3H_7 \\ CN \end{matrix}$,

aus dem Natriumsalz mit Propyljodür bereitet, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 57.3° .

0.0741 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.0970 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_9H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel 17.5	18.0 pCt.

16. Allylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_3H_5 \\ CN \end{matrix}$,

aus dem Natriumsalz mit Allyljodür dargestellt, bildet feine, weisse, sich verfilzende Nadeln vom Schmelzpunkt 52.4° .

0.1519 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1916 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 17.7	17.3 pCt.

17. Allylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N \left\langle \begin{matrix} C_7H_7 \\ CN \end{matrix} \right.$

Eine alkoholische Lösung von rohem Allylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit Benzylchlorür aufgeköcht, das ausgeschiedene Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt, jedoch nach Ausweis der Analysen (wie die beiden vorausgehenden aus Allylsenföln dargestellten Verbindungen) dadurch nur in annähernd reinem Zustand erhalten. Die Verbindung bildet weisse, glänzende Nadelchen und schmilzt bei 116° ohne Zersetzung.

I. 0.2205 g Substanz gaben nach Carius 0.2349 g Baryumsulfat.

II. 0.1428 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1528 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{13}N_3S$		Gefunden	
		I.	II.
Schwefel	13.9	14.6	14.7 pCt.

V. Phenylthiocarbamin-Alkylcyamide.

Wenn man Natriumcyanamid mit Alkohol aufschlämmt und die berechnete Menge Phenylsenföln hinzufügt, so scheidet sich das Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid als weisse krystallinische Masse aus. Um es rein zu erhalten, setzt man einige Tropfen Senföln im Ueberfluss zu und verjagt die Flüssigkeit auf dem Wasserbad.

18. Phenylthiocarbamin-Methylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} \right.$

Das Natriumsalz wurde in warmer alkoholischer Lösung mit Methyljodür umgesetzt, der Alkohol verjagt, der Rückstand in viel heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die Methylverbindung als weisser Niederschlag aus, den man aus einer Mischung von Aceton und Alkohol umkrystallisirte.

Stark glänzende, weisse Körner. Bei 185° fängt die Verbindung an sich zu bräunen und schmilzt bei 186° unter Zersetzung. In reinem Zustand schmilzt sie nicht unter kochendem Wasser und löst sich darin nur sehr wenig auf. In Holzgeist, Aceton und Chloroform ist sie schwer, in Aethylalkohol sehr schwer löslich, fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ganz unlöslich in Petroleumäther. Nur in warmer Essigsäure löst sie sich ziemlich leicht.

0.2139 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2627 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_9N_3S$		Gefunden	
Schwefel	16.8	16.9 pCt.	

19. Phenylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix} \right.$

Das Natriumsalz wurde in absolutem Alkohol suspendirt und in der Kälte mit der nothwendigen Menge Aethyljodür versetzt. Nach

einigen Stunden war alles gelöst; nun wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand zunächst aus kochendem Wasser, dann aus einer Mischung von Alkohol und Aceton, endlich zur Beseitigung der gelben Färbung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Weisse, verfilzte Nadelchen und Blättchen, welche unter Gelbfärbung bei 144° schmelzen. (Wunderlich, der die Verbindung schon früher darstellte, giebt den Schmelzpunkt derselben zu 119° an, ohne aber eine Analyse mitzuteilen.) In kochendem Wasser löst sich die Aethylverbindung, ohne vorher zu schmelzen, und scheidet sich beim Erkalten sofort fest wieder aus. Auch in den organischen Lösungsmitteln ist sie weit leichter als die Methylverbindung löslich.

0.2363 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2711 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 15.6	15.8 pCt.

20. Phenylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_3H_7 \\ CN \end{matrix}$,

aus Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid und Propyljodür wie die vorige Verbindung dargestellt und gereinigt. Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 108° . In kochendem Wasser schmilzt die Verbindung, löst sich darin schwer und fällt beim Erkalten zunächst als ölige Trübung aus, welche dann krystallinisch erstarrt. Gegen organische Lösungsmittel verhält sie sich ungefähr so wie die Methylpropylverbindung.

0.1903 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2072 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel 14.6	14.9 pCt.

21. Phenylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_3H_5 \\ CN \end{matrix}$,

aus dem Natriumsalz und Allyljodür analog der Aethylverbindung dargestellt, wurde in schwach gelblichen, perlmutterglänzenden Nadeln und Blättchen erhalten, welche bei 100° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel der vorigen Verbindung ähnlich verhalten.

0.2001 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2186 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel 14.7	15.0 pCt.

22. Phenylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N < \begin{matrix} C_7H_7 \\ CN \end{matrix}$.

Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit Alkohol und etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorür $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Gegen Ende des Kochens wurde Aceton zugefügt, um den voraussichtlich schwer löslichen Phenylbenzylcyan-

thioharnstoff in Lösung zu bringen. Trotzdem schied sich beim Versuch des Abfiltrirens der grösste Theil davon auf dem Filter aus; daher dampfte man die ganze Reactionsmischung zur Trockene ein und wusch sie zur Entfernung des Chlornatriums mit viel kaltem Wasser aus. Der Rückstand wurde in einer erwärmten Mischung von Aceton und Alkohol gelöst und heiss filtrirt. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle wurden abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen.

Weisse, perlmutterglänzende, verfilzte Nadeln und Blättchen, welche unter Braunfärbung und augenscheinlicher Zersetzung bei 182° schmelzen. Unter kochendem Wasser, worin sie unlöslich ist, schmilzt die Verbindung nicht. In warmem Alkohol und Benzol löst sie sich ziemlich leicht, reichlicher in warmem Aceton, Chloroform, Eisessig; in Aether und Schwefelkohlenstoff ist sie schwer und in warmem Petroleumäther sehr schwer löslich.

0.2378 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2050 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$
Schwefel 12.0

Gefunden
11.8 pCt.

In nachstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte der sämtlichen dialkylirten Cyanthioharnstoffe zusammengestellt; die von Wunderlich untersuchten sind mit W bezeichnet.

Schmelzpunkte der Alkylthiocarbamin-Alkylecyamide.

Alkyl des Senföls:	Alkyl des Cyanamidrestes:				
	Methyl	Aethyl	Propyl	Allyl	Benzyl
Methyl	194.5	106 W	90.5	77.5	173
Aethyl	162 W	98.2	74.7	81.2	143.5
Allyl	110 W	68.2	57.3	52.4	116
Propyl	115	56	56	50.3	113
Phenyl	186	144	108	100	182

Die Tabelle lässt die Regel nicht verkennen, dass sowohl in den verticalen wie in den horizontalen Reihen die Schmelzpunkte beim Uebergang von den kleineren zu den grösseren aliphatischen Alkylen abnehmen. Um diese Regelmässigkeit hervortreten zu lassen, war es freilich nothwendig, in den Verticalreihen das Allyl nach, in den Horizontalreihen vor dem Propyl einzureihen; doch dürfte dies, wie aus der Vergleichung der isomeren Verbindungen folgt, kein Zufall sein. Zur Beseitigung einiger sonst noch verbliebenen Unregelmässigkeiten wurden mehrere Verbindungen, nämlich das Aethylthiocarbamin-

Propyleamid und -Allyleamid, sowie das Propylthiocarbamin-Aethylcyamid wiederholt umkristallisiert, ohne dass aber eine Aenderung der Schmelzpunkte beobachtet werden konnte.

Unter den 16 dialkylirten Cyanthioharnstoffen, welche ausschliesslich aliphatische Alkyle enthalten, befinden sich 6 Paare metamerer Verbindungen, in denen ungleiche Alkyle an entgegengesetzten Stellen des Moleküles gebunden sind. Es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Schmelzpunkte dieser Metameren zu vergleichen.

	Metamere Verbindungen	Schmelzpunkt	Differenz
I.	Aethylthiocarbamin - Methylcyamid . . .	162°	56°
	Methylthiocarbamin - Aethylcyamid . . .	106°	
II.	Propylthiocarbamin - Methylcyamid . . .	115°	24.5°
	Methylthiocarbamin - Propylecyamid . . .	90.5°	
III.	Allylthiocarbamin - Methylcyamid	110°	32.5°
	Methylthiocarbamin - Allylecyamid	77.5°	
IV.	Aethylthiocarbamin - Propylecyamid . . .	74.7°	18.7°
	Propylthiocarbamin - Aethylcyamid . . .	56°	
V.	Aethylthiocarbamin - Allylecyamid	81.2°	18°
	Allylthiocarbamin - Aethylcyamid	63.2°	
VI.	Allylthiocarbamin - Propylecyamid	57.3°	7°
	Propylthiocarbamin - Allylecyamid	50.3°	

Aus vorstehender Uebersicht ergibt sich, dass von den methylirten Verbindungen stets diejenige den höheren Schmelzpunkt hat, bei welcher das Methyl an das nämliche Stickstoffatom wie das Cyan gebunden ist, während von den Metameren, die Methyl nicht enthalten, diejenige höher schmilzt, bei welcher sich das grössere Alkyl in der angegebenen Stellung befindet. Auf den nahe liegenden Vergleich mit den Schmelzpunkten der cyanfreien Dialkylthioharnstoffe verzichte ich nicht blos, um diese Mittheilung nicht mit allzuviel statistischen Angaben zu belasten, sondern hauptsächlich auch deshalb, weil die Schmelzpunkte dieser Verbindungen weit weniger sicher bestimmt sind, als die der Cyanthioharnstoffe.

Vorliegende Untersuchung führt zu dem Resultat, dass die Verbindungsfähigkeit der Senföle mit Natriumcyanamid eine allgemeine Reaction ist, und dass ebenso allgemein das Natrium in den Reactionproducten durch Alkyle ersetzt werden kann. Die oben angenommenen Constitutionsformeln für die so entstehenden Verbindungen halte ich allerdings noch nicht für endgültig bewiesen. Dafür ist eine nähere Untersuchung des Verhaltens dieser Körper gegen verschiedene Rea-

gentien nothwendig, welche den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden soll.

Zum Schlusse habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, die eifrige und werthvolle Hülfe, welche mein Privatassistent Hr. R. Groenke mir bei der Ausführung dieser Untersuchung geleistet hat, dankbar anzuerkennen.

Würzburg, im Juni 1890.

258. B. Rathke und R. Oppenheim: Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs; ein Beitrag zur Kenntniss des Dicyandiamid ¹⁾.

(Mitgetheilt von B. Rathke.)

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie der Guanylthioharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ durch Entziehung von Schwefelwasserstoff glatt in Dicyandiamid übergeht, so durfte man erwarten, aus der entsprechenden dreifach phenylirten Verbindung, welche durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföhl entsteht ²⁾, in gleicher Weise eine Verbindung zu erhalten, die zunächst als dreifach phenylirtes Dicyandiamid erscheint. Während aber über die Constitution des Dicyandiamids verschiedene Auffassungen möglich sind, kann über die der Phenylverbindung, wie sogleich gezeigt werden soll, kein Zweifel bestehen, und eben dadurch gewinnt die Vergleichung beider nach ihren Eigenschaften ein besonderes Interesse. Das Dicyandiamid betrachtet man entweder als Cyanguanidin:



oder als ein ringförmiges Gebilde, für das die beiden Formeln:



gegeben werden können, welche zu einander im Verhältniss der Tautomerie stehen und jetzt wohl allgemein als nicht thatsächlich verschieden angesehen werden.

¹⁾ Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1887 ausgeführt und über dieselbe auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden in Kürze berichtet.

²⁾ Diese Berichte XII, 774.