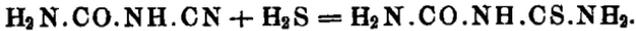


114. Otto Hecht: Ueber Thiobiurete.

(Eingegangen am 27. Februar.)

1. Thiobiuret, $\text{H}_2\text{N.CO.NH.CS.NH}_2$.

Diese von Wunderlich¹⁾ schon kurz beschriebene Verbindung entsteht bei der Behandlung von Cyanharnstoff mit Schwefelammonium,



Zu ihrer Darstellung digerirt man 1 Molekül Silbercyanharnstoff (amidodicyansaures Silber von Hallwachs) mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Chlornatrium, bis Umsetzung erfolgt ist. Das entstandene Chlorsilber wird abfiltrirt und das Filtrat mit der äquivalenten Menge Salmiak versetzt. Dann fügt man etwas concentrirtes Ammoniakwasser hinzu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und erwärmt unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden. Das Ammoniak wird von Zeit zu Zeit erneuert. Nachdem die Flüssigkeit heiss von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt worden, krystallisirt beim Erkalten das Thiobiuret aus. Die Ausbeute ist allerdings wenig befriedigend.

Das Thiobiuret krystallisirt in langen und breiten, glasglänzenden, wasserhellen Nadeln, welche nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt sind. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 100° und schmelzen in trockenem Zustand bei 186° . Die Verbindung schmeckt intensiv bitter. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, nur wenig in Aether; von Benzol wird sie nur spurenweise aufgenommen; in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

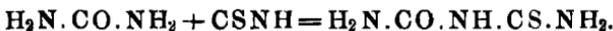
Die wässerige Lösung giebt mit Kupfervitriollösung einen weissen Niederschlag und dann mit Kalilauge eine rothe Färbung.

Da Wunderlich bereits eine vollständige Analyse der Verbindung veröffentlicht hat, so begnügte ich mich bei erneuter Darstellung derselben mit einer Krystallwasserbestimmung.

0.3536 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0462 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Wasser 13.1	13.1 pCt.

Man konnte vermuthen, dass schwefelcyanwasserstoffsaurer Harnstoff sich in Thiobiuret werde umlagern lassen nach der Gleichung



Zur Gewinnung des Harnstoffrhodanates wurde oxalsaurer Harnstoff in wässriger Lösung mit Rhodancalcium umgesetzt. Die vom

¹⁾ Diese Berichte XIX, 452, sowie Dissertation, Würzburg 1886, S. 25.

oxalsäuren Calcium abfiltrirte Lösung schied beim Eindampfen bis zur Syrupsdicke nichts aus. Der Syrup bestand aus schwer krystallisirendem rhodanwasserstoffsäurem Harnstoff, welcher sich bei höherer Temperatur zersetzte und kein Thiobiuret lieferte.

Auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Thioharnstoff könnte Thiobiuret entstehen. Ein dahin zielender Versuch hat zu einem entscheidenden Resultat noch nicht geführt und soll gelegentlich mit grösseren Mengen wiederholt werden.

2. α -Methylthiobiuret, $\text{CH}_3\text{.NH.CO.NH.CS.NH}_2$.

Von alkylirten Thiobiureten konnten wegen der Schwierigkeit, die hierzu nothwendigen Isocyan säureester in genügender Menge und Reinheit zu erhalten, bis jetzt nur zwei etwas näher untersucht werden.

Isocyan säure - Methyleneester wurde aus Methyljodür mit überschüssigem Silbercyanat bereitet. Diese Verbindungen reagiren schon in der Kälte auf einander. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit bei 40 bis 60° Wasserbadtemperatur abdestillirt. Das Destillat war noch jodhaltig; es wurde abermals mit etwas Silbercyanat digerirt, einen Tag bei Zimmertemperatur, dann eine halbe Stunde am Rückflusskühler, hierauf abdestillirt. Der Ester war immer noch etwas jodhaltig; auf völlige Reinigung desselben musste wegen der starken, durch Polymerisation bedingten Verluste verzichtet werden.

Mit Natriumcyanamid vereinigt sich der Ester zu Methylcarbaminnatriumcyanamid,



Das Natriumcyanamid wurde mit absolutem Alkohol übergossen und nach und nach mit einem Ueberschuss (wegen des Gehalts an Methyljodür) des Isocyan säureesters versetzt. Das körnige Natriumcyanamid nahm allmählich eine flockige Beschaffenheit an. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Eindampfen ebenfalls noch eine gewisse Menge Salz. Indessen wurde von einer näheren Untersuchung der Natriumverbindung wegen ihrer Unreinheit Abstand genommen. Sie wurde in Wasser gelöst, mit der auf das angewandte Natriumcyanamid berechneten Menge Chlorammonium versetzt und dann, wie oben beschrieben, mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt. Die heiss filtrirte Lösung schied nach dem Erkalten erst beim Reiben mit einem Glasstab einen krystallinischen Niederschlag von Methylthiobiuret ab. Aus dem Filtrat konnte durch Wiederholung der Operation nur noch wenig Biuret gewonnen werden. Die Ausbeute war ziemlich ungünstig.

Das α -Methylthiobiuret krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 192° zu sintern anfangen und bei 194° unter starkem Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, schmeckt intensiv bitter und stimmt im übrigen nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen mit der folgenden Verbindung überein. Die Kryställchen sind wasserfrei. Da die Natur der Verbindung nicht zweifelhaft war, so begnügte ich mich mit einer Schwefelbestimmung als Gewähr ihrer Reinheit.

0.1524 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben nach dem Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda 0.2674 g Barymsulfat.

	Ber. für $C_3H_7N_3SO$	Gefunden
Schwefel	24.1	24.1 pCt.

3. α -Aethylthiobiuret, $C_2H_5.NH.CO.NH.CS.NH_2$.

Das hierzu verwendete Aethylisocyanat war nach Wurtz durch Destillation von äthylschwefelsaurem mit cyansaurem Kalium dargestellt und daher frei von Jod. Die berechnete Menge Natriumcyanamid wurde in absolutem Alkohol suspendirt und der Isocyansäure-Aethyl-ester zugefügt; erstere Verbindung löste sich auf, und das von Wunderlich schon beschriebene Aethylcarbaminnatriumcyanamid schied sich aus. Dasselbe wurde abgesaugt, etwas ausgewaschen, in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Ammoniumchlorid versetzt und mit Schwefelammonium behandelt. Beim Erkalten der von ausgeschiedenem Schwefel heiss abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirte das Thiobiuret aus. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute, 60 pCt. der theoretischen Menge, war wesentlich besser, als bei der Darstellung der beiden niedrigeren Homologen.

Das α -Aethylthiobiuret krystallisirt in langen, dünnen, wasserhellen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es fängt bei 182° an zu sintern und schmilzt bei 184° unter Dampfentwicklung. Wie die anderen Glieder der Reihe ist es von intensiv bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Es löst sich nicht schwer in kaltem und leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Essigsäure. Von Aceton wird es schwerer aufgenommen; sehr wenig nur löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol; in Schwefelkohlenstoff ist es nahezu und in Petroleumäther ganz unlöslich. Das Aethylthiobiuret löst sich sowohl in concentrirter Salzsäure, wie in concentrirtem Ammoniakwasser und fällt beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser nicht wieder aus. Die wässerige Lösung gibt mit Kupfersulfat einen weissen Niederschlag, der sich in wenig Kalilauge mit ziegelrother Farbe auflöst; beim Erwärmen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefelkupfer. Das Aethylthiobiuret wird in wässriger Lösung durch ammoniakalisches Silbernitrat augenblicklich in der Kälte, durch gefälltes Quecksilberoxyd alsbald beim Erwärmen ent-

schwefelt, während Bleioxydnatron auch in der Siedehitze nur sehr langsam und unvollständig einwirkt. Mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid gibt es starke weisse Niederschläge, mit Bleiacetat eine schwache weisse Fällung.

Von der Reinheit der Verbindung überzeugte ich mich durch eine Schwefelbestimmung.

0.3148 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.4957 g schwefelsaures Baryum.

	Ber. für $C_4H_9N_3SO$	Gefunden
Schwefel	21.8	21.6 pCt.

Das Allylthiobiuret mittels des verhältnissmässig leicht zugänglichen Isocyansäure-Allylesters zu bereiten, wurde ebenfalls versucht; doch schied sich bei der Behandlung des Allylcarbamammoniumcyanamids mit Schwefelwasserstoff nur eine gelbe, harzige Masse aus, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Darstellung der Propylverbindung scheiterte an der Schwierigkeit, den Isocyansäurepropylester in genügender Menge zu erhalten¹⁾: *n*-Propylbromür wirkt bei Wasserbadtemperatur auf cyansaures Silber nicht ein; mit *n*-Propyljodür erfolgt die Reaction zwar leicht, doch scheint sich fast das ganze Product zu polymerisiren, da nur wenig Flüssigkeit (vom ungefähren Sdp. 85 bis 86°) aus dem Wasserbade überdestillirt werden konnte.

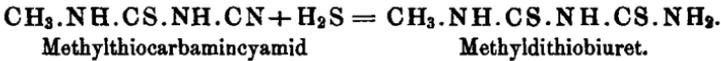
Da die Senföle im Allgemeinen leichter zugänglich sind, als die Isocyansäureester, so sind auch die Dithiobiurete bequemer als die Monothiobiurete zu erhalten, obwohl auch bei der Darstellung der zweifach geschwefelten Verbindungen die Ausbeute mitunter zu wünschen übrig lässt. Wunderlich hat das Phenyldithiobiuret bereits beschrieben, einige andere kurz erwähnt. Die folgende Beschreibung einer Anzahl alkylirter Dithiobiurete schliesst sich an seine Angaben an. Leider kann über das nicht substituirte Dithiobiuret noch nichts berichtet werden, da es bis jetzt nicht gelungen ist, den zu seiner Darstellung nothwendigen Cyanthioharnstoff zu erhalten.

4. α -Methyldithiobiuret, $CH_3.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Zur Darstellung desselben wurden 6 g Cyanamid mit 3.3 g Natrium in alkoholischer Lösung in Natriumcyanamid verwandelt, dann mit 10.6 g Methylsenföl versetzt. Nach eingetretener Neutralität wurde der Alkohol verjagt, das rückständige Methylthiocarbamin-Natriumcyanamid in Wasser gelöst und filtrirt. Zur Lösung fügte man 8 g Ammonium-

¹⁾ Vergl. Römer, diese Berichte VI, 785; Silva, Jahresbericht 1869, 666.

chlorid und behandelte sie zuerst in der Kälte und dann bei Siedehitze mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallnadeln aus, deren Menge sich durch fünfmalige Wiederholung der Behandlung mit Schwefelammonium auf 10 g, d. i. 47 pCt. der theoretischen Ausbeute erhöhte. Die letzte Reaction erfolgt nach der Gleichung



Das α -Methyldithiobiuret besteht nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser aus feinen, seidenartigen, sich leicht verfilzenden, weissen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 153°. Die Verbindung besitzt, wie alle ihre Verwandten, einen intensiv bitteren, lange anhaltenden Geschmack. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol. Von Aether und Schwefelkohlenstoff wird sie nur wenig, von Petroleumäther gar nicht gelöst. Mit Kupfervitriol und kalter Natronlauge giebt sie die Biuretreaction.

Als Beleg für die Reinheit der Verbindung konnte eine Schwefelbestimmung für ausreichend erachtet werden.

0.1968 g Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Soda und Quecksilberoxyd 0.6144 g Baryumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$		Gefunden
Schwefel	42.9	42.9	pCt.

5. α -Aethyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}_2$.

Es wurde aus Aethylsenföl nach derselben Methode, wie die vorausgehende Verbindung dargestellt. Die Ausbeute betrug diesmal 59 pCt. der aus dem angewandten Senföl berechneten theoretischen Menge. Das Rohproduct war nach einmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol rein.

Das α -Aethyldithiobiuret krystallisirt in glasglänzenden, weissen, 1 bis 2 mm dicken Nadeln. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Sehr schwer löslich in kaltem, wenig leichter in heissem Wasser, ist diese Verbindung auch in den organischen Lösungsmitteln um einen Grad weniger löslich als die Methylverbindung. Die wässrige Lösung dieses sowie der homologen Dithiobiurete verhält sich den verschiedenen Reagenspapieren gegenüber vollkommen neutral. Sie lösen sich übrigens, wie die Monothio- biurete, sowohl in Alkalien wie in concentrirter Salzsäure.

Trotz der geringen Löslichkeit der Aethylverbindung gelingt die Biuretreaction in wässriger oder alkoholisch wässriger Lösung noch gut; schöner wird sie in ammoniakalischer Lösung. Setzt man Kupfervitriol zu einer Lösung von Aethyldithiobiuret in Ammoniakwasser,

so entsteht ein dicker eigelber Niederschlag, der sich auf Zufügung von Natronlauge mit ziebelrother Farbe auflöst, worauf jedoch alsbald schwarzes Schwefelkupfer niederfällt. In der wässerig-alkoholischen Lösung des Aethylthiobiurets geben ammoniakalische Silbernitratlösung, sowie Bleioxydnatron in der Kälte sofort schwarze Niederschläge; durch aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Erwärmen sofort entschwefelt.

Zur Identificirung diente eine Schwefelbestimmung.

0.2259 g Substanz lieferten nach dem Verbrennen mit Soda und Kaliumchlorat 0.6457 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel 39.3	39.3 pCt.

6. α -Propyldithiobiuret $C_3H_7.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Die Darstellung wurde in derselben Weise wie bei den vorausgehenden Verbindungen ausgeführt, und obwohl die einzelnen Reactionen etwas weniger glatt verliefen, so wurden aus 10 g Propylsenfölschliesslich doch 10 g aus heissem Wasser umkrystallisirtes Propyldithiobiuret gewonnen; das entspricht 57 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das α -Propyldithiobiuret ist eine weisse, pulverig-krystallinische Masse und schmilzt unzersetzt bei 121° zu einer farblosen Flüssigkeit. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Gegen organische Lösungsmittel verhält es sich genau wie die Methylverbindung; nur in Aether scheint es sich etwas leichter als diese zu lösen. Im Geschmack und im Verhalten zu Reagentien unterscheidet sich das Propyldithiobiuret nicht von den niedrigeren Homologen.

Bei einem Versuch, den Schwefelgehalt durch Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung zu bestimmen, wurden 34.8 pCt. (statt berechneter 36.2 pCt.) Schwefel als Silbersulfid niedergeschlagen. Obgleich diese Zahl als analytischer Beleg nicht zu verwenden ist, so beweist sie doch, dass bei der erwähnten Reaction beide Schwefelatome austreten. Ob auf diesem Wege Alkyldicyandiamide zu erhalten sind, soll später untersucht werden.

Uebrigens gaben die Schwefelbestimmungen auch nach anderen Methoden ein um etwa 0.7 pCt. zu niedriges Resultat. (Analysen I. und II.) Da die exsiccatorrockene Substanz möglicherweise noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten konnte, so wurde versucht, sie für die Analyse im Luftbad bei 70 bis 80° zu trocknen. Hierbei war indessen keine Gewichtconstanz zu erreichen; das Gewicht nahm fortwährend ab, und die Probe färbte sich allmählich gelb. Nun wurde ein Theil des Präparates nochmals in Schwefelammonium aufgelöst,

mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und unter fortwährendem Einleiten des Gases erwärmt, bis fast alles Ammoniak verjagt war. Das wieder auskrystallisirte, ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Biuret zeigte denselben Schmelzpunkt, aber auch den nämlichen Schwefelgehalt wie früher (Analyse III.).

- I. 0.2805 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.7245 g Baryumsulfat.
 II. 0.3256 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.8391 g Baryumsulfat.
 III. 0.2216 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5721 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3S_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Schwefel	36.2	35.5	35.4	35.5 pCt.

7. α -Allyldithiobiuret $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$.

Da nach früheren Erfahrungen das Allylthiocarbamin-Natriumcyanamid in Alkohol leicht löslich ist und beim Eindampfen der Lösung sich theilweise zersetzt, wurde die allgemeine Darstellungsmethode der Dithiobiurete für diesen Fall ein wenig abgeändert. Nachdem in alkoholischer Lösung die berechneten Mengen von Cyanamid und Natriumäthylat zusammengebracht und das Allylsenföl zuge-tröpfelt war, wurde nicht zur Trockene verdampft, sondern bei ganz gelinder Wärme der Alkohol nur theilweise verdunstet. Dann wurde mit Ammoniakwasser verdünnt, das Chlorammonium zugefügt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt u. s. w. Bei Anwendung von 10 g Cyanamid und 24 g Senföl musste indessen das Kochen der Flüssigkeit mit frischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff zehnmal wiederholt werden, bis beim Erkalten keine erhebliche Menge von Dithiobiuret mehr auskrystallisirte. Das aus siedendem Wasser einmal umkrystallisirte Product wog 15.8 g, d. i. etwa 38 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das α -Allyldithiobiuret besteht aus feinen weissen Krystallnädelchen. Ein noch wahrnehmbarer Stich in's Gelbliche konnte nicht beseitigt werden, da wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung auf wiederholtes Umkrystallisiren verzichtet werden musste. Bei raschem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt zu 138° gefunden; dabei zersetzt sich die Substanz aber etwas und erstarrt nicht mehr krystallinisch sondern harzig. Im Verhalten gegen Lösungsmittel und sonstige Reagentien gleicht das Allyldithiobiuret vollständig der Methylverbindung. Als Reinheitsprobe diente eine Schwefelbestimmung.

0.1864 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4994 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_5H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	36.6	36.8 pCt.

8. α -Phenyldithiobiuret $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$.

Diese Verbindung ist zwar von Wunderlich a. a. O. schon etwas näher untersucht worden, der sie für identisch mit dem Phenyldithiobiuret von Glutz¹⁾ erklärte. Doch fehlte noch die directe Vergleichung der auf beiden Wegen erhaltenen Producte; von keinem derselben liegt eine Schmelzpunktsangabe vor. Auch war zu untersuchen, ob nicht die Bildung der Dithiobiurete aus Persulfocycansäure und Monaminen zur Darstellung derselben mehr geeignet sei, als die immerhin umständliche und zeitraubende Synthese mit Natriumcyanamid.

Bei der Darstellung des Phenyldithiobiurets wurden 11 g Cyanamid und 6 g Natrium, beide in alkoholischer Lösung, zusammengebracht und 36 g Phenylsenföl zugefügt. Das schwerlösliche Phenylthiocarbamin-Natriumcyanid schied sich aus und wurde von dem Alkohol durch Absaugen getrennt. Dann wurde es in Wasser gelöst, mit 14.5 g Chlorammonium und etwa 50 ccm starkem Ammoniakwasser versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Als die Mischung nun unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt wurde, schied sich das Biuret nach 1½ Stunden aus der kochenden Flüssigkeit aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat noch sechsmal auf die gleiche Weise behandelt. Es waren 39 g Biuret gewonnen worden, und beim Kochen mit Schwefelammonium schied sich nichts mehr aus. Als aber die Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ ihres früheren Volumens eingedampft war, krystallisirte beim Erkalten weniger reines Phenyldithiobiuret aus, wovon durch viermalige Wiederholung der Behandlung mit Schwefelammonium noch 6 g erhalten wurden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol (gleiche Theile Alkohol und Wasser) wird auch dieses Nachproduct annähernd rein. Die Gesamtausbeute betrug 45 g oder 81 pCt. der theoretischen Menge. Unnötiges Umkrystallisiren des Hauptproductes aus Alkohol ist möglichst zu vermeiden, da hierbei leicht Zersetzung eintritt und die Ausbeute wesentlich vermindert wird.

Das α -Phenyldithiobiuret bildet in reinem Zustande weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche rasch erhitzt bei 174° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich; in kochendem löst sie sich ein wenig auf und scheidet sich beim Erkalten in Flocken ab. Sehr leicht löst sie sich in Aceton, Essigäther, leicht auch in Essigsäure, warmem Alkohol, weniger in warmem Chloroform oder Benzol, ziemlich schwer in Aether. In Schwefelkohlenstoff ist sie beinahe und in Petroleumäther ganz unlöslich.

¹⁾ Glutz, Liebigs Annalen 154, 44; vgl. auch Tursini, diese Berichte XVII, 584.

Das Phenylthiobiuret reagirt neutral; es löst sich in Alkalien und Ammoniakwasser sehr leicht und wird durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Von seinen Verwandten aus der Fettreihe unterscheidet es sich durch geringere Verbindungsfähigkeit mit Säuren. Von concentrirter Salzsäure wird es nicht aufgelöst; in concentrirter Salpetersäure löst es sich zwar, doch nicht ohne Oxydation; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen anscheinend unzersetzt als Sulfat, welches beim Verdünnen mit Wasser in Lösung bleibt. Letztere giebt, nachdem die Schwefelsäure mit Ammoniak etwas abgestumpft ist, mit Kupfervitriol die Biuretreaction. Soll diese mit dem freien Phenylthiobiuret ausgeführt werden, so löst man es in warmem Alkohol und verdünnt mit Wasser, oder man benutzt die ammoniakalische Lösung. Der Niederschlag mit Kupfervitriol ist eigelb und löst sich in Natronlauge mit zwiebelrother Farbe. Die Ueberführung unseres Phenylthiobiuretes in das chlorwasserstoffsaure Salz mit Eisenchlorid und die Prüfung des Salzes mit den von Glutz angegebenen Reagentien ist von Wunderlich schon ausgeführt worden; ich habe seinen Angaben in dieser Richtung nichts hinzuzufügen. Als analytischer Beleg diente eine Schwefelbestimmung.

0.2224 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4859 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	30.3	30.0 pCt.

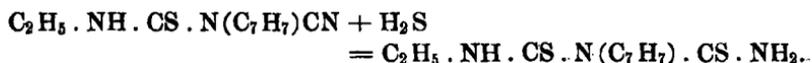
Die Darstellung des Phenylthiobiuretes aus Persulfocycansäure und Anilin gab ein wenig befriedigendes Resultat. Rohe Persulfocycansäure zu verwenden, empfiehlt sich wegen ihres erheblichen Schwefelgehaltes nicht. Sie nach dem Vorschlage von Glutz durch Auflösen in Ammoniakwasser und Ausfällen mit Salzsäure zu reinigen, wollte mir nicht gelingen. Die Verbindung musste aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, wobei nur 11.5 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Product erhalten wurden.

Das Anilin wurde im Oelbad auf 120° erhitzt und die Persulfocycansäure eingetragen. Unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung trat bei weiterer Temperatursteigerung vollständige Lösung ein. Nachdem die Temperatur einige Minuten auf 130° erhalten war, liess man abkühlen. Die erkaltete Masse wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedesmal etwas Schwefel zurückblieb. Die ersten Krystallisationen schmolzen schon bei 143° ; durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren gelang es schliesslich, den Schmelzpunkt auf 171 bis 172° zu erhöhen; doch ergab die Analyse immer noch einen zu grossen Schwefelgehalt. Aus den alkoholischen Mutterlauge(n Thioanilin¹⁾) zu isoliren, war mir nicht möglich. Es scheint, dass der Schwefel, welcher aus der Persulfocycansäure austritt, dem Rohpro-

¹⁾ Vgl. Merz und Weith, diese Berichte IV, 384.

ducte grösstentheils in freiem Zustand beigemischt ist. Bei einer Wiederholung des Versuches würde es sich vielleicht empfehlen, dasselbe mit Schwefelkohlenstoff auszuwaschen. Ich habe mich überzeugt, dass das Glutz'sche Phenylthiobiuret in wässrig-alkoholischer Lösung die Biuretreaction giebt und sich Lösungsmitteln gegenüber wie die Verbindung aus Cyanamid verhält. Auffallend war mir, dass die schöner krystallisirten Theile des nach Glutz dargestellten Präparates sich nur schwer in Ammoniak lösten, so dass es den Anschein hatte, als sei das Phenylthiobiuret noch von einer in Ammoniak unlöslichen Verbindung begleitet. Nachdem ich aber die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass die Persulfocyanssäure als Ausgangsmaterial zur Gewinnung substituirteter Dithiobiurete keinerlei Vorzüge vor dem Cyanamid besitze, habe ich von einem näheren Studium jener Reaction vorläufig abgesehen. Es ist wohl auch kein Zufall, dass in den 22 Jahren seit der Veröffentlichung von Glutz nur noch eine Verbindung, das *p*-Tolyldithiobiuret von Tursini, nach seiner Methode dargestellt worden ist.

Sehr viel schwerer als an einfach alkylirte Cyanharnstoffe und Cyanthioharnstoffe lagert sich der Schwefelwasserstoff an symmetrisch dialkylirte Cyanthioharnstoffe an. Den letzteren fehlt eben das saure Wasserstoffatom; sie bilden keine Ammoniumsalze und reagiren wohl deshalb schwerer mit Schwefelammonium. Bis jetzt konnte ich auf diesem Wege nur ein disubstituirtes Dithiobiuret erhalten, nämlich das bei 70° schmelzende α -Aethyl- μ -benzylthiobiuret¹⁾, welches nach der Gleichung entsteht:



Die nähere Beschreibung dieser Verbindung soll später im Zusammenhang mit anderen einschlägigen Versuchen veröffentlicht werden.

Am Schlusse der gegenwärtigen Mittheilung habe ich noch die eifrige und sachkundige Mitwirkung der Herren R. Groenke und Dr. M. Marx bei der Ausführung vorstehender Untersuchungen dankend zu erwähnen.

Würzburg, im Februar 1892.

¹⁾ Die Substitution am Imid des Biurets bezeichne ich nach bekannter Analogie mit μ .