

Der Paraoxybenzoësäure- $\beta$ -dichlorhydrinester ist ein weisser, in radialfaserigen, warzenförmigen Aggregaten krystallisirender Körper, welcher in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich ist und bei 74—76° C. schmilzt. Durch Erwärmen mit Alkalien wird er unter Bildung von Epichlorhydrin zersetzt.

Berlin, den 29. Februar 1892.

### 123. Otto Hecht: Ueber Thioharnstoffe, Cyanharnstoffe und Cyanthioharnstoffe.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen<sup>1)</sup> lasse ich in Nachstehendem die Beschreibung einiger neuer Verbindungen aus den in der Ueberschrift genannten Reihen folgen.

#### 1. *s*-Methylisobutylthioharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Das zur Darstellung dieses und der nächstfolgenden Thioharnstoffe verwendete Isobutylamin war von Kahlbaum bezogen. Es siedete bei 69 bis 72°. Sein Platinchloriddoppelsalz  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$  krystallisirt in abgestumpften, orangefarbenen Säulen und zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen unter heftigem Aufschäumen bei etwa 225°. Erhitzt man recht rasch, so wird der Zersetzungspunkt höher gefunden. Das Platinsalz enthielt 35.0 pCt. Platin (berechnet 35.0 pCt.), war also rein.

Das Isobutylamin wurde mit der berechneten Menge Methylsenföl in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Thioharnstoff blieb als Syrup zurück, wurde auch in einer Kältemischung nicht fest, erstarrte aber beim Verreiben mit etwas Aether zu einer farblosen Krystallmasse. Diese wurde zur Reinigung in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil ölig ab; das meiste blieb gelöst, bis ein wenig zurückbehaltene feste Substanz eingetragen wurde, worauf der Thioharnstoff grösstentheils auskrystallisirte. Ein Rest wurde durch Eindampfen des Filtrats gewonnen.

Der Methylisobutylthioharnstoff bildet farblose, perlmitterglänzende Blättchen, welche unzersetzt bei 77.5° schmelzen. Er löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ausser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 281 und 1658.

ordentlich leicht in Aceton und Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Essigsäure, etwas schwerer in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; sehr schwer löst er sich in kaltem, etwas leichter in heissem Petroläther.

0.3254 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5193 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_{14}N_2S$	Gefunden
Schwefel 21.9	21.9 pCt.

2. *s*-Aethylisobutylthioharnstoff,  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_4H_9$ .

Wie die vorige Verbindung durch Vereinigung von Aethylsenföl und Isobutylamin in molecularer Menge in alkoholischer Lösung bereitet. Nachdem der Alkohol verdampft war, blieb ein Syrup zurück, welcher beim Verreiben zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erscheint der Aethylisobutylthioharnstoff in glänzenden, wasserhellen Blättchen, welche genau bei der nämlichen Temperatur  $77.5^0$ , wie die Methylverbindung unzersetzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Wie diese löst er sich schwer in kaltem, leichter und unter vorherigem Schmelzen in heissem Wasser und zeigt auch gegen die organischen Lösungsmittel das nämliche Verhalten wie das niedrigere Homologe.

0.3514 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5011 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel 20.0	19.6 pCt.

3. *s*-Allylisobutylthioharnstoff,  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_4H_9$ .

Als molecule Mengen von Allylsenföl und Isobutylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht und nach mehrstündigem Stehen der Alkohol abgedampft wurde, blieb der Thioharnstoff als gelblicher Syrup zurück, der durch Kälte, Anrühren mit Aether u. dgl. nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Nun wurden kleine Mengen von Allylsenföl und Isobutylamin a) in alkoholischer und b) in Benzollösung vereinigt und das Lösungsmittel der freiwilligen Verdunstung überlassen. Beide Lösungen hinterliessen farblosen Syrup. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen in ungeheiztem Raume hatten sich in sämtlichen drei Proben Krystalle gebildet. Um sie von beigemengtem Oele zu trennen, wurden sie auf Bisquitteller gestrichen. Von der so erhaltenen farblosen Krystallmasse wurde die untenstehende Analyse gemacht. Der Rest wurde aus warmem Wasser umkrystallisirt, erstarrte aber beim Erkalten wieder nur theilweise. Die Ausbeute an krystallisirtem Product betrug nur etwa 30 pCt. der theoretischen Menge. Die Allylthioharnstoffe sind im allgemeinen schwerer krystallisirbar und leichter zersetzlich, als diejenigen mit gesättigten Alkylen, welche aus den betreffenden Senfölen und Aminen meist in quantitativer Ausbeute entstehen.

Der Allylisobutylthioharnstoff ist wasserhell und körnig krystallinisch; er schmilzt bei  $28.5^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, welche auch bei etwas höherer Temperatur noch keine Zersetzung wahrnehmen lässt, beim Erkalten aber nur schwer erstarrt. In kaltem Wasser löst er sich sehr schwer, auch in heissem Wasser nicht leicht. Gegen organische Lösungsmittel verhält er sich dem Methylisobutylthioharnstoff ähnlich. Er löst sich auch leicht in concentrirter Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser zunächst flüssig wieder aus. Die nicht krystallisirten, sondern ölig gebliebenen Antheile zeigten gegen Wasser und Salzsäure das gleiche Verhalten, wie die krystallisirten; sie bestanden also ebenfalls aus Allylisobutylthioharnstoff und nicht, wie man vielleicht vermuthen konnte, aus dem isomeren Pseudothioharnstoff, welcher in Wasser leichter löslich und von basischem Charakter sein sollte.

0.3528 g gaben nach Bunsen-Russell 0.4669 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel 18.6	18.2 pCt.

4. *s*-Isobutylphenylthioharnstoff,  $C_4H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Isobutylamin wurde mit seinem gleichen Volum absolutem Alkohol vermischt und die berechnete Menge Phenylsenföl tropfenweise zugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse krystallinisch. Sie wurde abgesaugt und portionenweise aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, die späteren Antheile aus dem Lösungswasser der ersten.

Der Isobutylphenylthioharnstoff krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $82^{\circ}$ . Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung zunächst ölig aus, wird aber leicht fest. Gegen die organischen Lösungsmittel verhält er sich wie die Methylverbindung.

0.3792 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4210 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel 15.4	15.3 pCt.

5. *s*-Propylpententhioharnstoff,  $C_3H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N : C_5H_{10}$ .

Derselbe wurde durch Vereinigung molecularer Mengen von *n*-Propylsenföl und Piperidin in alkoholischer Lösung bereitet. Er fällt nach einiger Zeit krystallinisch aus und wurde anfangs aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurden luftbeständige, ziemlich gut ausgebildete, glänzende Blättchen erhalten, welche nicht ganz farblos waren, sondern einen grüngelblichen Stich besaßen. Diese Blättchen schmolzen unter Zersetzung und Sublimation gegen  $167^{\circ}$ . Die Analyse ergab aber, dass in ihnen der gesuchte Propylpententhioharnstoff nicht vorlag; sie enthielten etwa 27 pCt. Schwefel statt der berechneten 17,2 pCt. Trotz einer grösseren Anzahl von voll-

ständigen Analysen ist es mir nicht gelungen, die Natur dieser Substanz aufzuklären. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens war es aber möglich, reinen Propylpententhioharnstoff zu erhalten.

7.7 g Propylsenföhl und 6.48 g Piperidin wurden, in 30 cc absolutem Alkohol gelöst, vermischt und die starke Selbsterwärmung durch mässiges Kühlen gedämpft. In den ersten 6 Stunden schieden sich nun 2.5 g grünliche Krystalle aus; die Mutterlauge lieferte nach 5 Tagen 4 g grosse, farblose Krystalle, und die hiervon abgegossene Lösung erstarrte nach weiteren 6 Stunden vollständig zu einer 5.9 g wiegenden, farblosen, nur am Rande etwas gelbgefärbten krystallinischen Masse. Nur die erste Krystallisation besteht aus der schwefelreichen Substanz, die beiden andern aus reinem Propylpententhioharnstoff. Letzterer lässt sich übrigens aus den grünlichen Krystallen auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten, und dieses würde auf eine Verunreinigung mit freiem Schwefel deuten, wenn nicht andere Umstände dagegen sprächen. Die aus wässriger Lösung erhaltenen Kryställchen sind übrigens viel kleiner und unansehnlicher, als die aus Alkohol abgeschiedenen.

Aus alkoholischer Lösung wurden einige ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche Herr Professor Haushofer in München zu messen die Güte hatte. Er theilte mir darüber Folgendes mit: »Krystallsystem tetragonal;  $a : c = 1 : 0.5488$ . Die Krystalle repräsentiren die einfache Combination der Pyramide mit dem Prisma, letzteres sehr untergeordnet.

	Gemessen:	Berechnet:
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} =$	$*104^{\circ} 14'$	— —
$111 : 1\bar{1}\bar{1} =$	$75^{\circ} 39'$	$75^{\circ} 46'$ (Basiskante)
$111 : \bar{1}11 =$	— —	$128^{\circ} 36'$ (Polkante)
$111 : 110 =$	$127^{\circ} 48'$	$127^{\circ} 49'$

Die Flächen sind wenig eben und spiegeln nicht sehr gut; die Messungen sind deshalb nur annähernd. Eine Platte parallel der Basis gab das Interferenzbild optisch einaxiger Krystalle, aber so lichtschwach, dass der Charakter der Doppelbrechung nicht bestimmt werden konnte.«

Die Krystalle halten sich ganz unverändert (während die grünlichen, schwefelreicheren Kryställchen bei längerem Aufbewahren braun und schmierig wurden). Sie schmelzen scharf und unzersetzt bei  $75^{\circ}$ .

Der Propylpententhioharnstoff löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter und unter vorheriger Verflüssigung in heissem Wasser. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich; schwer löst er sich nur in kaltem Petroleumäther; beim Erwärmen wird er auch hiervon in erheblicher Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten zunächst als milchige Trübung aus. In der wässrig-

alkoholischen Lösung giebt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erwärmen scheidet sich Schwefelsilber aus. Aufgeschlemmtes Quecksilberoxyd wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen entsteht schwarzes Quecksilbersulfid. Mit Bleioxydnatron tritt selbst beim Kochen keine Reaction ein. Quecksilberchlorid gibt einen weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen grauen Niederschlag; essigsaures Blei fällt nicht.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet. I bis IV waren aus Wasser, V aus Alkohol krystallisirt; beide Krystallisationen waren wasserfrei.

- I. 0.2164 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2775 g Baryumsulfat.
- II. 0.2133 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2643 g Baryumsulfat.
- III. 0.1909 g Substanz gaben 0.3978 g Kohlensäure und 0.1689 g Wasser.
- IV. 0.1963 g Substanz gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.1701 g Wasser.
- V. 0.1862 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2368 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden				
	$C_9H_{13}N_2S$	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff . . . . .	58.0	—	—	56.8	57.9	— pCt.
Wasserstoff . . . . .	9.7	—	—	9.8	9.6	— „
Stickstoff . . . . .	15.1	—	—	—	—	— „
Schwefel . . . . .	17.2	17.6	17.0	—	—	17.5 „
	100.0					

#### 6. *s*-Aethylbenzylthioharnstoff, $C_2H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$ .

Einige Thioharnstoffderivate des Benzylamins, bezw. Benzylsenföls waren schon untersucht, als die Mittheilungen von Dixon<sup>1)</sup> und Salkowski<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand erschienen. Es sei darüber nur soviel angeführt, als zur Ergänzung und Bestätigung der erwähnten Untersuchungen dienen kann.

Das von Kahlbaum bezogene Benzylamin siedete constant bei 183°; ein daraus dargestelltes Platinchloriddoppelsalz krystallisirte in goldgelben Blättchen, welche sich im Schmelzröhrchen bei 217° zersetzten und bei der Analyse den richtigen Platingehalt von 31.2 pCt. (berechnet 31.2 pCt.) ergaben. Das benzyldithiocarbaminsaure Benzylammonium schmilzt (in völliger Uebereinstimmung mit Dixon's und Salkowski's Angaben) bei 119°, indem es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Dibenzylthioharnstoff übergeht

<sup>1)</sup> Dixon, Journal of the chem. society 59, 551; diese Berichte XXIV, Ref. 856.

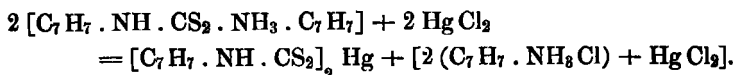
<sup>2)</sup> H. Salkowski, diese Berichte XXIV, 2724.

und alsbald wieder fest wird. Das Salz ist verhältnissmässig beständig und wurde daher im exsiccatorgetrockenen Zustand analysirt.

0.3161 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.4956 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2S_2$	Gefunden
Schwefel 22.1	21.5 pCt.

Die Darstellung des Benzylsenföls ist von dem Entdecker desselben A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> nicht eingehender beschrieben worden. Dixon veröffentlichte kürzlich in der oben erwähnten Abhandlung eine genauere Beschreibung derselben. Seine Angabe, dass der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösung von benzyldithiocarbaminsaurem Benzylammonium mit Quecksilberchlorid entsteht, eine Verbindung von Benzylammoniumchlorid und Quecksilberchlorid sei, beruht wohl nur auf einem Versehen. Er ist in Wirklichkeit ein Gemenge dieser Verbindung mit benzyldithiocarbaminsaurem Quecksilber, wie aus der Gleichung hervorgeht:



Wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül benzyldithiocarbaminsaurem Benzylammonium mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Quecksilberchlorid vermischt, so enthält, wie ich mich überzeugt habe, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit keine Spur von Quecksilber mehr; alles ist im Niederschlag. Im übrigen kann ich Dixon's Angaben bestätigen, insbesondere was die Langsamkeit anbelangt, mit der sich das Quecksilbersalz bei der Destillation im Dampfstrom zersetzt. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute, wie jener Forscher, habe ich freilich nicht erhalten, obgleich ich das wässerige Destillat noch mit Aether ausschüttelte; doch habe ich bei der einzigen von mir ausgeführten Darstellung auch nicht ganz nach seiner (damals noch nicht veröffentlichten) Methode gearbeitet.

Nach A. W. v. Hofmann siedet das Benzylsenföl bei ungefähr 243°. Mein mit Wasser gewaschenes und mit Chlorcalcium getrocknetes Präparat destillirte bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung zwischen 240 und 260°. Während die undestillirte Flüssigkeit klar war und angenehm nach Brunnenkresse roch, war das Destillat trübe, gelb und von unangenehmem Geruch nach Isonitril. Im Kühlrohr hatten sich einige gelbliche Krystallnadeln angesetzt, und im Kolben blieb eine harzige Schmiere zurück. Als das flüssige Destillat zum zweiten Mal destillirt wurde, ging ein Theil desselben schon unter 240°, die Hauptmenge wieder von 240 bis 260° über. Die Zersetzung war aber fortgeschritten; denn im Kühlrohr zeigten

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte I, 201.

sich wieder Kryställchen, und im Destillirkölbchen blieb ein schmieriger Rückstand<sup>1)</sup>.

Im Destillat war übrigens noch unzersetztes Benzylsenföl vorhanden. Neben dem Geruch nach Isonitril war der Kressengeruch wahrnehmbar; auch erhitzte es sich beträchtlich mit Aminen.

Um das ursprünglich zu anderem Zweck dargestellte, nun halbzersetzte Benzylsenföl zu verwerthen und gleichzeitig zu identificiren, wurde es mit Alkohol verdünnt und mit 33 procentiger wässeriger Aethylaminlösung in ausreichender Menge vermischt. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle von Aethylbenzylthioharnstoff ausgeschieden, welche sich beim Umrühren noch vermehrten. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei ein gelbrothes Oel zurückblieb, wurde der Thioharnstoff rein erhalten.

Der Aethylbenzylthioharnstoff bildet wasserhelle, glänzende Krystallblättchen, welche unzersetzt bei  $102^{\circ}$  schmelzen. Dixon<sup>2)</sup> hat die gleiche Verbindung aus Aethylsenföl und Benzylamin dargestellt und giebt den Schmelzpunkt zu  $102-103^{\circ}$  an. Die Verbindung löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ausserordentlich leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther. Sehr leicht löslich ist sie auch in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Bezüglich des Verhaltens gegen Entschwefelungsmittel stimmen meine Beobachtungen mit denen Dixon's vollständig überein. Zufügen möchte ich noch, dass in der wässrig-alkoholischen Lösung Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag hervorbringt; essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag; auch Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht, während beim Erwärmen Schwefelsilber niederfällt.

---

<sup>1)</sup> Meine Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des Benzylsenföls sind noch zu unvollständig, um daraus bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Auffallend ist, dass Dixon, welcher sich in den letzten Jahren vielfach mit dem Benzylsenföl beschäftigt hat, keinerlei Angabe über den Siedepunkt desselben macht. Bekanntlich wurde A. W. v. Hofmann (diese Berichte VII, 518, 520, 1293) durch den Kressengeruch des Benzylsenföls veranlasst, die ätherischen Oele aus verschiedenen Kressenarten zu untersuchen. Statt der erwarteten Senföle fand er die Nitrile der Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure. Die Frage, ob diese Verbindungen in den betreffenden Pflanzen nicht doch als Senföle enthalten gewesen seien und erst bei der Destillation den Schwefel verloren haben, glaubte er verneinen zu sollen. Indessen scheint es, als seien die zur Stütze dieser Ansicht dienenden Versuche (diese Berichte VII, 814) vorzugsweise nur mit Phenylsenföl ausgeführt worden, nicht aber mit Benzyl- und Phenäthylsenföl, auf welche es hier ankommt.

<sup>2)</sup> Dixon, Journal of the chemical soc. 55, 300; diese Berichte XXII Ref. 570.

7. *s*-Allylbenzylthioharnstoff,  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$ .

Derselbe wird beim Vermischen äquivalenter Mengen von Allylsenföl und Benzylamin in alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute erhalten. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Hauptmenge desselben als schneeweisse Krystallmasse aus; der Rest wird beim Eindunsten der Mutterlauge gewonnen.

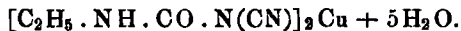
Der Allylbenzylthioharnstoff scheidet sich aus alkoholischer Lösung in ziemlich grossen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen ab, welche bei  $93.5^{\circ}$  unzersetzt schmelzen. Dixon giebt den Schmelzpunkt zu  $93-94^{\circ}$  an. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich; gegen organische Lösungsmittel verhält sie sich der vorausgehenden ähnlich. In der wässerig-alkoholischen Lösung giebt Quecksilberchlorid einen dicken weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen grauen Niederschlag. Silbernitrat bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; beim Erwärmen scheidet sich Schwefelsilber aus.

0.2656 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.2941 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$	Gefunden
Schwefel 15.5	15.2 pCt.

In Nachfolgendem seien noch einige Verbindungen erwähnt, welche im Zusammenhang mit einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> dargestellt, aber bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

## 8. Aethylcarbamin-Kupfercyanamid,



Wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von Aethylcarbamin-Natriumcyanamid mit der äquivalenten Menge Kupfervitriol in heiss gesättigter Lösung vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit grasgrün. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Kupfersalzes als krystallinisches grünes Pulver ab. Aus der Mutterlauge krystallisiren bei langsamer Verdunstung smaragdgrüne, glänzende Prismen von gleicher Zusammensetzung. Die (von Wunderlich bereits kurz erwähnte) Verbindung enthält Krystallwasser, das sie im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur verliert. Die nachstehenden Analysen wurden sämmtlich mit lufttrockener Substanz ausgeführt. Bei der Schwerverbrennlichkeit derselben wurde allerdings der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein und der (gleichzeitig bestimmte) Kupfergehalt entsprechend zu gross gefunden. Da die Analysen aber die Zusammensetzung des Kupfersalzes klar erkennen lassen, glaubte ich von weiteren Verbrennungen absehen zu dürfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1658.



- I. 0.4903 g Substanz gaben 0.4233 g Kohlensäure, 0.2622 g Wasser und 0.1100 g Kupferoxyd.  
 II. 0.4236 g Substanz gaben 0.3606 g Kohlensäure, 0.2267 g Wasser und 0.0940 g Kupferoxyd.  
 III. 0.3832 g Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0.0786 g Kupferoxyd.  
 IV. 0.4698 g Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0.0996 g Kupferoxyd.  
 V. 0.2719 g Substanz verloren beim Trocknen im Vacuumexsiccator 0.0677 g Wasser.  
 VI. 0.4444 g Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0.1110 g Wasser.

	Berechnet für		Gefunden					
	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ $= \text{CuC}_8\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_7$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff . . .	25.4	23.6	23.2	—	—	—	—	pCt.
Wasserstoff . . .	5.8	5.9	5.9	—	—	—	—	»
Kupfer . . . . .	16.8	17.9	17.7	16.4	17.0	—	—	»
Krystallwasser .	23.9	—	—	—	—	24.9	25.0	»

Einmal auskrystallisirt ist das Kupfersalz selbst in kochendem Wasser nahezu unlöslich. Etwas mehr, aber auch noch recht schwer löst es sich in Alkohol. Von warmer Essigsäure, sowie von Mineralsäuren wird es leicht aufgenommen.

### 9. Allylcarbamin-Natriumcyanamid, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{Na}) \cdot \text{CN}$ .

Wenn man Natriumcyanamid mit absolutem Alkohol vermischt und die berechnete Menge Isocyansäure-Allylester allmählich zufügt, so verschwindet das körnige Natriumcyanamid, und ein amorpher weisser Niederschlag von Allylcarbamin-Natriumcyanamid tritt an seine Stelle. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und mit absolutem Alkohol, worin er übrigens nicht unlöslich ist, nachgewaschen.

Das Natriumsalz schmilzt unter Zersetzung bei  $246^\circ$ ; es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und reagirt neutral.

0.2659 g Salz gaben 0.1323 g Natriumsulfat.

	Ber. für $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
Natrium	15.7	16.1 pCt.

### 10. Allylcarbamin-Kupfercyanamid, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CuOH}$ .

Dieses Kupfersalz schied sich beim Eindunsten verdünnter wässriger Lösungen von Allylcarbamin-Natriumcyanamid und Kupferacetat allmählich als pulveriger grüner Niederschlag ab, worin einzelne Kryställchen wahrzunehmen waren. Um die Entstehung von basischem Salz zu vermeiden, waren der Mischung einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden; trotzdem zeigte die Analyse, dass der Niederschlag aus basischem Salz bestand. Er wurde mit Wasser gut ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

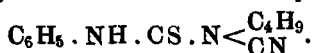
0.3340 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0138 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.1288 g Kupferoxyd.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CN) \cdot CuOH$	
Verlust von $\frac{1}{2} H_2O$ . . . . . 4.4	4.1 pCt.
Kupfer . . . . . 30.9	30.8 »

Der Verlust eines halben Moleküls Wasser aus einem Molekül des basischen Salzes in trockener Luft dürfte im Hinblick darauf, dass ja auch das Kupferhydroxyd selbst sehr leicht sein Hydratwasser verliert, nicht besonders auffallend sein. Dem exsiccatorgetrocknenen Salz würde dann die Formel  $Cu_2O(C_6H_5N_3O)_2$  zukommen.

Das einmal ausgeschiedene Kupfersalz ist in kochendem Wasser und Alkohol unlöslich. In Mineralsäuren und Essigsäure löst es sich leicht.

### 11. Phenylthiocarbamin-Isobutylecyamid,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Natriumcyanamid in Alkohol suspendirt und mit der berechneten Menge Phenylsenföhl vermischt. Unter schwacher Erwärmung schied sich krystallinisches Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid aus. Dann fügte man, ohne vom Alkohol zu trennen, Isobutyljodür in berechneter Menge hinzu und erwärmte am Rückflusskühler im Wasserbad. Nach kurzer Zeit war eine klare Lösung vorhanden, die sich auch beim Erkalten nicht trübte. Sie wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der gelblich gefärbte Trockenrückstand wurde zunächst zur Entfernung des Jodnatriums mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann zweimal aus heissem wässrigem Alkohol umkrystallisirt, wodurch er vollkommen farblos wurde. Die Ausbeute betrug etwa 35 pCt. der aus dem angewandten Natriumcyanamid berechneten Menge.

Die Verbindung ist ein weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes krystallinisches Pulver. Sie schmilzt unzersetzt bei 139°. In kochendem Wasser schmilzt sie theilweise, löst sich darin nur sehr schwer und fällt beim Abkühlen als schwache Trübung aus. Sehr leicht löst sie sich in Aceton, Chloroform, Essigäther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff. In Aether ist sie nahezu und in Petroleumäther ganz unlöslich. Als analytischer Beleg diente eine Schwefelbestimmung:

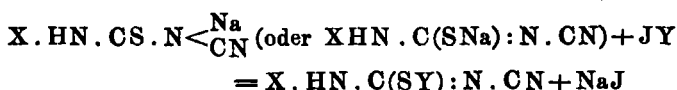
0.3475 g Substanz gaben nach Kolbe 0.3364 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel 13.7	13.3 pCt.

Durch Kochen mit aufgeschlemmtem gelbem Quecksilberoxyd, sowie mit Bleioxydnatron wird das Phenylthiocarbaminisobutylecyamid

nicht entschwefelt. In alkoholischer Lösung giebt es mit wässriger Silbernitratlösung einen dicken, weissen Niederschlag, der beim Kochen gelb, aber nicht schwarz wird und kein Schwefelsilber abscheidet. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher sich in der Wärme zusammenballt, aber selbst bei minutenlangem Kochen sich nicht erheblich färbt.

In meiner früheren Mittheilung über dialkylierte Cyanthioharnstoffe<sup>1)</sup> bemerkte ich, dass ich die Constitutionsformeln dieser Verbindungen noch nicht für endgiltig bewiesen halte. Die negativen Resultate, welche ich bei dem Versuch erhielt, die entsprechenden dialkylierten Carbamincyamide darzustellen, sei es aus den Natrium- oder Silbersalzen der einfach alkylirten Cyanharnstoffe, sei es durch Entschwefelung der dialkylierten Cyanthioharnstoffe, legen die Erwägung nahe, ob in den letztgenannten Verbindungen das zweite Alkyl nicht doch an Schwefel gebunden sein möchte. Sie würden dann nach der Gleichung entstanden sein:



und wären Ester von Cyanimidoalkylcarbaminthiosäuren. Die Entscheidung dieser Frage kann nur auf Grund weiterer Versuche erfolgen, über die ich später berichten zu können hoffe.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, die eifrige Mitwirkung der Herren R. Groenke und Dr. M. Marx dankend zu erwähnen, deren ich mich auch bei der Ausführung vorstehender Untersuchungen zu erfreuen hatte.

Würzburg, den 1. März 1892.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1667.