

Für die Bibliothek sind eingegangen:

628. Bolley und Birnbaum. Handbuch der chemischen Technologie. Bd. V. Lfrg. 4—6: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Neuere Entwicklung der Theerfarben-Industrie. Von Richard Meyer. Braunschweig 1880, 1883, 1895.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 46. Hamburg u. Leipzig 1895.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 69 (Zinn — Zucker). Breslau 1895.

Der Vorsitzende:

I. V.

H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

219. Emil Fromm und Ernst Junius: Ueber Phenylmethyl-dithiobiuret¹⁾ und Phenylmethylthiuret.

(Eingegangen am 30. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Substitutionsproducte des bis jetzt noch unbekanntes Dithiobiurets sind zuerst von Glutz²⁾ dargestellt worden. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Persulfocyan- säure mit Anilin das Phenyl-dithiobiuret:



Mit Hilfe derselben Methode hat A. Tursini³⁾ aus Persulfocyan- säure und *p*-Toluidin das Monotolydithiobiuret dargestellt.

Auf einem anderen Wege, der zugleich sicheren Aufschluss über die Constitution der substituirten Dithiobiurete giebt, erhielt A. Wunderlich⁴⁾ eine Reihe derselben; nämlich durch Addition von Schwefelwasserstoff an substituirte Thiocarbamincyamide.

Hecht⁵⁾ hat die nach beiden Methoden gewonnenen Dithiobiurete einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und für identisch erklärt.

Tursini³⁾ liess auf Phenyl- und Tolyldithiobiuret in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung Aethyl- und Methyljodid einwirken und gelangte so zu zweifach substituirten Dithiobiureten, in welchen, wie

¹⁾ α -Phenylmethyl-dithiobiuramin nach der Nomenclatur von Maquenne. Bull. soc. chim. Paris (3) 9907.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 44.

³⁾ Diese Berichte 17, 584.

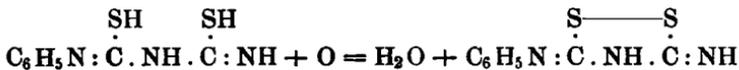
⁴⁾ Diese Berichte 19, 452.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 749.

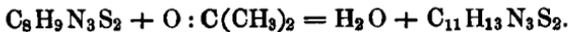
er bewies, das neu eingeführte Radical an einem der beiden Schwefelatome haftet.

Schliesslich kamen Billeter und Strobl¹⁾ durch Vereinigung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Harnstoffen zu vollständig substituirtten Dithiobiureten.

Ueber Reactionen des Phenylthiobiurets hat Fromm²⁾ eingehende Untersuchungen angestellt. Derselbe hat das nach der Methode von Glutz dargestellte Phenylthiobiuret, einerseits der Oxydation und andererseits der Condensation mit Aldehyden und Ketonen unterzogen. Hierbei reagirt das Phenylthiobiuret mit seinen vier freien Wasserstoffatomen so, als wenn zwei von ihnen an Stickstoff, zwei an Schwefel gekettet wären. So ergab die Oxydation des Phenylthiobiurets ein Disulfid, das Thiuret:

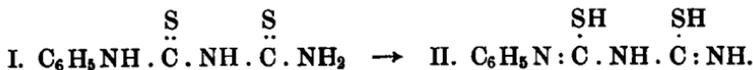


und die Condensation mit Aldehyden und Ketonen Aldurete bzw. Keturete:

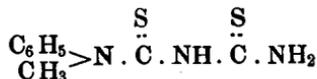


Letztere Verbindungen liessen durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali je zwei Benzylgruppen an ihre Schwefelatome ketten und aus diesen Verbindungen als Benzylmercaptan wieder abspalten, wodurch der Beweis geliefert ist, dass der Aldehyd- bzw. Ketonrest in den Condensationsproducten an Stickstoff gekettet sein muss.

Nach diesen Ergebnissen konnte es scheinen, dass dem Phenylthiobiuret in keinem Falle eine Biuretconstitution I., sondern stets die tautomere Form II., welche zwei Sulfhydrylgruppen enthält, zukommen müsse:



Um nun die Frage zu entscheiden, ob in der That den Dithiobiureten stets die tautomere Form zugeschrieben werden muss, oder ob deren Wasserstoffatome bei den verschiedenen Reactionen verschiedene Stellungen einnehmen, d. h. wandern, wurde für die vorliegende Untersuchung das Phenylmethyldithiobiuret



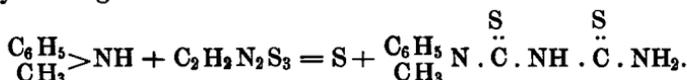
gewählt, welches ein vertretbares Wasserstoffatom weniger, als das Phenylthiobiuret, enthält.

¹⁾ Diese Berichte 21, 102.

²⁾ Ann. d. Chem. 275.

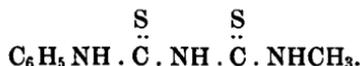
Treten nun beim Phenylmethyldithiobiuret alle oben erwähnten Reactionen ebenso ein, wie beim Phenyl-dithiobiuret, so war wenigstens von einem Wasserstoffatom mit Sicherheit erwiesen, dass es bei verschiedenen Reactionen sich in verschiedener Stellung befunden.

Das Phenylmethyldithiobiuret wird mit Hilfe der von Glutz angegebenen Methode, durch Erhitzen von Persulfocycansäure mit Monomethylanilin gewonnen:



Die Persulfocycansäure reagirt mit dem secundären Amin, dem Methylanilin, ebenso glatt, wie mit dem Anilin, wenn auch vielleicht bei etwas höherer Temperatur. Mit tertiärem Amin reagirt die Persulfocycansäure übrigens in einem ganz anderen Sinne; so erhielt A. Tursini¹⁾ aus Persulfocycansäure und Dimethylanilin ein sulfocycansaures Salz des Tetramethylthioanilins.

Da bei dieser Reaction, welche A. Tursini anstellte, kein Phenyl-dimethyldithiobiuret gebildet wurde, so war auch bei der Wechselwirkung zwischen Monomethylanilin und Persulfocycansäure sehr wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Methylgruppe der secundären Base sich aus ihrer ursprünglichen Stickstoffbindung loslösen und an einen anderen Platz im Biuretmolekül wandern würde, dass also dem entstehenden Dithiobiuret vielleicht die folgende Formel zukommen könne:



Aehnliche Wanderungen ganzer Radicalcomplexe sind indessen von Billeter und v. Pury²⁾ beobachtet worden und es musste daher auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Im vorliegenden Falle konnte jedoch eine derartige Wanderung bestimmt ausgeschlossen werden, da sich unter den Spaltungsproducten aller aus dem Phenylmethyldithiobiuret dargestellten Verbindungen stets Methylanilin findet und sicher nachweisen lässt.

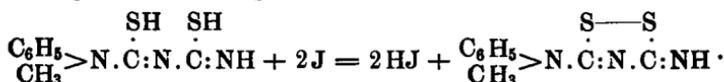
Durch dieselben Oxydationsmittel (Jod, Brom, Eisenchlorid), durch welche das Phenyl-dithiobiuret in das Thiuret übergeführt wird, wird auch ebenso leicht das Phenylmethyldithiobiuret oxydirt; nur hat es den Anschein, als ob die dabei gebildeten Salze und besonders die demselben zu Grunde liegende Base, das Phenylmethylthiuret, sich durch etwas geringere Beständigkeit von jenen unterscheiden.

Für die theoretischen Erwägungen ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob das Phenylmethyldithiobiuret bei der Oxydation analog dem Phenyl-dithiobiuret als ein Dimercaptan oder ob es als ein Mono-

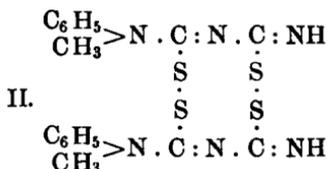
¹⁾ Diese Berichte 17, 584.

²⁾ Diese Berichte 26, 1691.

mercaptan reagirt. Eine quantitative Bestimmung der Jodmenge, welche erforderlich ist, um das Phenylmethyldithiobiuret zu oxydiren, ergibt, dass zur Oxydation von einem Molekül dieses Biurets zwei Atome Jod verbraucht werden. Die Reaction verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Hieraus geht hervor, dass das Phenylmethyldithiobiuret bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in einer Form reagirt, welche zwei Sulfhydrylgruppen enthält. Eine experimentelle Entscheidung über die Frage, ob dem Phenylmethylthiuret die in obiger Gleichung gegebene Formel oder eine dimoleculare II. zukommt, konnte leider nicht erbracht werden, da die Salze dieser Base in den bekannten Lösungsmitteln zu wenig löslich, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, die Base selbst aber aus ihren Salzen nicht ohne tiefgreifende Zersetzung abgespalten werden kann.



Man darf wohl annehmen, dass das Phenylmethylthiuret analog dem früher beschriebenen Phenylthiuret monomolecular ist; welche von beiden Formeln indessen auch dem Oxydationsproduct zukommen möge, so ist durch die quantitative Bestimmung der verbrauchten Jodmenge doch bewiesen, dass das Phenylmethyldithiobiuret mit zwei Sulfhydrylgruppen bei der Oxydation reagirt hat.

In der folgenden Arbeit wird bewiesen werden, dass dieselbe Substanz bei anderen Reactionen einer anderen Formel entsprechend reagirt. Die Salze des Phenylmethylthiurets werden durch Destillation mit Alkalien vollständig zersetzt. Aus dem Destillat lässt sich Methylanilin isoliren.

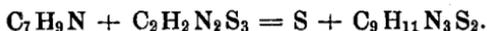
Experimenteller Theil.

Phenylmethyldithiobiuret.

Zwei Gewichtstheile Monomethylanilin lösen einen Gewichtstheil Persulfocycansäure bei Wasserbadtemperatur oder besser bei 110°, zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallmasse wird durch Absaugen von der grössten Menge der überschüssigen Base befreit und die letzten Reste des Methylanilins durch verdünnte Salzsäure aus dem Filterrückstand entfernt. Durch Aufkochen der Krystallmasse mit wenig

Alkohol, Erkaltenlassen und Absaugen der alkoholischen Lösung werden weitere Mengen der Verunreinigung fortgeführt und alsdann die rückständige feste Masse in verdünnte kalte Natronlauge eingetragen. Hierbei löst sich das Dithiobiuret, während der nach der Reaktionsgleichung (s. unten) ausgeschiedene Schwefel zurückbleibt. Die vom Schwefel durch Filtration befreite alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und lässt hierbei das Phenylmethyldithiobiuret als weisse voluminöse Masse fallen, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt wird.

Das Phenylmethyldithiobiuret bildet in reinem Zustande weisse, federförmige Krystalle, die bei 156° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform, ebenso in Alkalien, aus denen es durch Zusatz von Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3S_2$.

Procente: C 48.00, H 4.88, S 28.44, N 18.68.

Gef. » » 47.87, » 5.21, » 28.64, » 18.58.

Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets.

Das Oxydationsproduct des Phenylmethyldithiobiurets ist eine äusserst unbeständige Base, die bei jedem Versuch, sie aus ihren Salzen darzustellen, unter Abscheidung von Schwefel zerfällt. Die Salze dieser Basen sind dagegen beständige, schön krystallisirte Verbindungen, welche auf verschiedenen Wegen gewonnen werden.

Jodwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret.

Eine heisse alkoholische Lösung von Phenylmethyldithiobiuret wird mit Jod, so lange Entfärbung stattfindet, versetzt. Beim Erkalten der schwach braun gefärbten Lösung scheidet sich das Jodhydrat, $C_9H_9N_3S_2 \cdot HJ$, in kleinen Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das reine Salz bildet citronengelbe Blättchen vom Schmp. 193° , löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in Wasser, gar nicht in Aether. 10 g Phenylmethyldithiobiuret verbrauchen zur Oxydation 11.3 g Jod. Nach der Gleichung:



berechnen sich für 10 g des Biurets 11.2 g Jod, d. h. zur Oxydation von einem Molekül Phenylmethyldithiobiuret sind 2 Atome Jod nöthig.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3S_2 \cdot HJ$.

Procente: C 30.81, H 2.85, N 11.98, S 18.26, J 36.09.

Gef. » » 30.99, » 3.02, » 11.96, » 18.19, » 36.22.

Bromwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret

wird analog dem Jodhydrat durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung des Phenylmethyldithiobiurets dargestellt, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet es ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 220°, welches sich in Wasser schwer, in Aether gar nicht löst.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3S_2 \cdot HBr$.

Procente: C 35.53, H 3.29, N 13.81, S 21.05, Br 26.32.

Gef. » » 35.30, » 3.56, » 13.58, » 21.35, » 26.68.

Chlorwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret.

Phenylmethyldithiobiuret wird mit Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure gekocht. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle des gewünschten Chlorhydrats aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Lösen in Alkohol und Fällern mit Aether wird das Salz gereinigt und stellt so weisse Krystallblättchen dar, welche bei 232° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3S_2 \cdot HCl$.

Procente: C 41.63, H 3.92, N 16.15, S 24.66, Cl 13.64.

Gef. » » 41.49, » 4.11, » 15.82, » 24.25, » 13.51.

Spaltung des Phenylmethylthiurets mittels Alkali.

Bei der Destillation eines halogenwasserstoffsäuren Salzes des Thiurets mit 30procentiger, wässriger Kalilauge geht das Phenylmethylthiuret in Lösung und es destillirt zunächst eine klare Flüssigkeit. Erst bei zunehmender Concentration der Lösung trübt sich das Destillat durch Oeltropfen und es gehen gleichzeitig Ströme von Ammoniak über. Dem Destillat entzieht Aether eine Base, welche sich durch ihren Siedepunkt 191° und durch die folgende Analyse als Methylanilin charakterisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 78.50, H 8.41, N 13.09.

Gef. » » 78.64, » 8.59, » 13.30.

Zur weiteren Identificirung des Methylanilins wird dasselbe mit Acetylchlorid in der Kälte versetzt; die hierbei entstehenden Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 101° des Acetmethylanilids.