

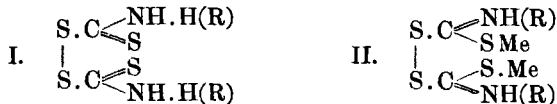
Mittheilungen.

557. J. v. Braun: Ueber Dithiourethane.

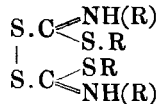
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingeg. am 12. Juli 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ theilte ich mit, dass die nicht vollständig am Stickstoff alkylierten Thiuramdisulfide, also Verbindungen von der allgemeinen Formel I, unter Bindungsverschiebung zur Salzbildung be-



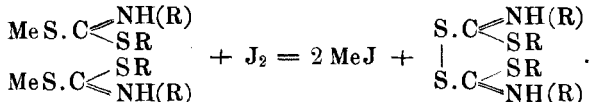
fähigt sind, und dass die so entstehenden Salze II das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Verbindungen



darstellen, die ich als Isothiuramdisulfide bezeichnet habe. Bei dieser Gelegenheit wurde kurz erwähnt, dass man zu denselben Iso-Verbindungen auch ausgehend von Dithiourethanen gelangen kann: den Versuchen von Fromm und Bloch ²⁾ zu Folge gehen nämlich die geschwefelten Urethane, welche am Stickstoff Wasserstoff enthalten, in

Salze von der Formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH(R)} \\ \diagdown \text{S.Me} \\ \diagdown \text{SR} \end{array}$ über, und zwei Moleküle eines

solchen Salzes lassen sich, wie leicht festzustellen war, durch Oxydationsmittel (beispielsweise mit Hilfe von Jod) zu einem Molekül eines Disulfids verknüpfen:



Durch diese Wahrnehmung sah ich mich veranlasst, eine grössere Anzahl von Dithiourethanen nach dieser Richtung zu untersuchen, und wurde in Anbetracht der recht umständlichen Darstellungsmethoden und der ziemlich lückenhaften Kenntniss der Eigenschaften der Dithiourethane dazu geführt, mich mit diesen Verbindungen selbst etwas näher zu befassen.

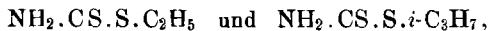
¹⁾ Diese Berichte 35, 817 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 2212 [1899].

Die diesbezüglichen, im Folgenden beschriebenen Versuche sind zum grössten Theil im Laufe des letzten Winters ausgeführt worden. Sie sollten ursprünglich — nach einer Weiterführung — erst später der Oeffentlichkeit übergeben werden; zu einer vielleicht etwas vorzeitigen Publication sehe ich mich im Augenblick deshalb genöthigt, weil in ganz neuer Zeit von Hrn. M. Délepine¹⁾ Beobachtungen veröffentlicht worden sind, deren Inhalt sich theilweise mit dem der meinigen deckt.

Neue Darstellungsmethoden der Dithiourethane.

Für die Darstellung von geschwefelten Urethanen kannte man bis jetzt vier Methoden: 1. Addition von Schwefelwasserstoff an Alkylrhodanide, R.SCN. 2. Addition von Mercaptanen, HS.R, an Senföle, SC:NR. 3. Zersetzung der Isothioharnstoffe, $\text{RN:C} \begin{smallmatrix} \text{NR}_2 \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$, durch Schwefelkohlenstoff und 4. Condensation von Thiocarbaminchloriden, Cl.SC.NR₂, mit Mercaptanen. Von diesen vier Methoden, von denen nur die dritte zu Urethanen führt, die am Stickstoff entweder eine oder zwei Alkylgruppen tragen, besitzen die erste und die vierte nur geringe praktische Bedeutung; auch die zweite und dritte Methode, die bis jetzt am häufigsten angewandt worden sind, sind umständlich, kostspielig und zeitraubend. Damit hängt es zusammen, dass die Zahl der bis jetzt bekannten Vertreter der Thiourethangruppe eine recht geringe ist, und dass die einzelnen Glieder in ihrer Zusammensetzung nur geringe Variationen zeigen: abgesehen von den beiden am Stickstoff nicht alkylierten

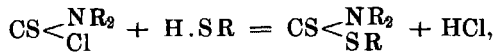


gehören sie ausschliesslich der aromatischen Reihe an, indem sie alle am Stickstoff Phenyl — theils in Gemeinschaft mit Wasserstoff, theils mit einem aliphatischen Rest — enthalten; die an den Schwefel gebundenen Alkylgruppen zeigen auch nur eine geringe Mannigfaltigkeit.

Es hat sich nun herausgestellt, dass diese vier Methoden sich noch um zwei weitere vermehren lassen, von denen zwar die eine in praktischer Hinsicht vielleicht auch keine allzu grossen Vortheile bietet, die andere dagegen sich als ausserordentlich bequem und für alle nur denkbaren Fälle anwendungsfähig erwiesen hat: Es ist dies einerseits die Einwirkung von Chlorthiokohlensäureäthylester, $(\text{Cl.C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S.C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})$, auf Amine und andererseits die Condensation von dithiocarbaminsauren Salzen mit halogenhaltigen Verbindungen.

¹⁾ Compt. rend. 134, 714, 1221 [1902].

Die erste Methode erinnert an die Billeter'sche ¹⁾ Darstellung von geschwefelten Urethanen aus Mercaptanen und Thiocarbaminchloriden:



Sie scheint, bisherigen Versuchen zu Folge, sich nur auf secundäre Amine anwenden zu lassen, also gleichfalls nur zur Darstellung von zweifach am Stickstoff alkylirten Urethanen dienen zu können. Bei primären Basen liessen sich keine ganz reinen Producte erhalten, vermuthlich deshalb, weil die beiden Wasserstoffatome gleichzeitig mit dem gechlorten Ester in Reaction treten können.

Zur Ausführung der Reaction bringt man 2 Mol.-Gew. Base mit 1 Mol.-Gew. gechlortem Ester in ätherischer Lösung zusammen, filtrirt nach einiger Zeit von dem nach der Gleichung



gebildeten salzsauren Salz ab, und verdunstet den Aether. Die weitere Verarbeitung wird im experimentellen Theil geschildert.

Der für die Versuche erforderliche Chlorthiokohlensäureäthylester ist bereits vor längerer Zeit von Klason ²⁾ erhalten worden, scheint aber bis jetzt noch nie für synthetische Zwecke Verwendung gefunden zu haben. Es möge daher hervorgehoben werden, dass der Körper sich durch eine sehr grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet; und da seine Darstellung, wie weiter im experimentellen Theil geschildert wird, keine grossen Schwierigkeiten bietet, so wird er sich voraussichtlich noch für mancherlei Zwecke verwenden lassen ³⁾.

Weit wichtiger als diese erste Methode ist für die Darstellung der geschwefelten Urethane das zweite Verfahren, bei welchem die dithiocarbaminsauren Salze als Ausgangspunkt dienen.

Im Princip ist dieses Verfahren nicht neu: es wurde bereits von Losanitsch ⁴⁾ angewandt, um aus dem phenyldithiocarbaminsauren Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CS.SH}$, NH_3 , und von Busch ⁵⁾, um aus dem phenyldithiocarbaminsauren Kalium $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CS.SK}$ mit Hülfe von Jodmethyl die entsprechenden, am Schwefel methylirten Verbindungen darzustellen; nur lässt es sich, was bis jetzt scheinbar übersehen worden ist, erstens ausserordentlich verallgemeinern und zweitens

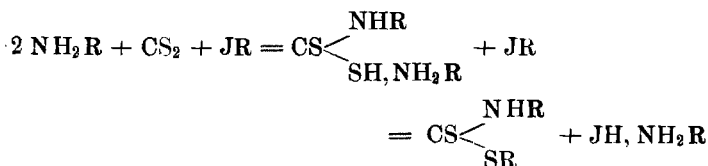
¹⁾ Diese Berichte 21, 102 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 20, 2384 [1887].

³⁾ Vorläufigen Versuchen zu Folge, die noch weiter geführt werden sollen, lässt sich z. B. mit Hülfe des Chlorthiokohlensäureesters in das Molekül des Acetessigesters, Benzylcyanids und ähnlicher Verbindungen die Gruppe $\text{.CS.SC}_2\text{H}_5$ einführen.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3025 [1891]. ⁵⁾ Diese Berichte 28, 2646 [1895].

dadurch einfacher gestalten, dass man nicht von fertigen Dithiocarbamaten, sondern von einer alkoholischen Lösung des betreffenden Amins (2 Mol.) und des Schwefelkohlenstoffs (1 Mol.) ausgeht.

Auf Zusatz von Halogenalkyl (1 Mol.) findet eine Reaction statt, die bereits in der Kälte vollständig verläuft und beispielsweise für ein primäres Amin durch die Gleichung



wiedergegeben wird; das gebildete Urethan wird nach einigem Stehen durch Wasser ausgefällt. Für die Reaction lassen sich sowohl secundäre wie primäre, aliphatische, aromatische und hydroaromatische Basen, ferner auch das Salz $\text{NH}_2\text{.CS.SH, NH}_3$ verwenden, und es lassen sich andererseits die halogenhaltigen Verbindungen in sehr weiten Grenzen variiren.

Dieselbe Methode ist in letzter Zeit von Hrn. M. Délepine beschrieben worden: in seiner ersten Mittheilung¹⁾ erwähnt er eine Reihe von am Stickstoff zweifach alkylirten Thiourethanen, die er durch Einwirkung von Halogenalkylen auf alkoholische Lösungen von Schwefelkohlenstoff und secundären Aminen gewonnen hat; in seiner zweiten Mittheilung²⁾ giebt er an, dass sich die Methode auch auf primäre Basen anwenden lässt; experimentelle Belege werden hierfür nicht geliefert³⁾.

Zersetzungs- (Dissociations-) Erscheinungen bei Dithiourethanen, nebst einer Betrachtung über die Zersetzung der Betaïne.

Von den Eigenschaften der geschwefelten Urethane wurde bis jetzt am eingehendsten ihr Verhalten bei höherer Temperatur untersucht. Die Körper sondern sich in dieser Beziehung in zwei Gruppen: die vollkommen und die unvollkommen am Stickstoff alkylirten.

Die Ersteren sind vollkommen beständige Verbindungen: sie sind in sehr weiten Temperaturgrenzen existenzfähig, lassen sich meist ohne Zersetzung destilliren und erleiden auch beim Erhitzen unter Druck keine Spaltung.

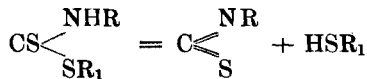
¹⁾ Compt. rend. 134, 714.

²⁾ Compt. rend. 134, 1221 (Chem. Centralblatt 1902, II, 28).

³⁾ Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erschien eine ausführlichere Mittheilung im Bull. Soc. Chim. (3), 27, 812.

Anders und höchst merkwürdig liegt die Sache bei denjenigen Urethanen, die am Stickstoff ein oder zwei Atome Wasserstoff enthalten; schon die wenigen flüchtigen Beobachtungen, die bis jetzt darüber vorliegen, lassen erkennen, dass man es hier mit Verhältnissen zu thun hat, die auf den ersten Blick nicht ganz durchsichtig sind und ein eingehenderes Studium erfordern: denn über Verbindungen,

wie z. B. $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{S.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, findet man Angaben, dass sie bei höherer Temperatur Senföl und Mercaptan liefern, also eine nach der Gleichung



verlaufende Spaltung erliden, während sie andererseits gerade bei höherer Temperatur aus Senföl und Mercaptan nach der eingangs erwähnten Methode 2 entstehen.

Bei Versuchen, die an einer grösseren Anzahl von Urethanen von der allgemeinen Formel $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{SR}$ und $\text{NHR}.\text{CS}.\text{SR}$ angestellt wurden, ergab sich Folgendes:

Sowohl die garnicht, wie die einfach am Stickstoff alkylierten geschwefelten Urethane lassen sich nicht unter gewöhnlichem Druck erhitzen, vielmehr erleiden sie ausnahmslos bei höherer, etwa zwischen 150° und 200° liegender Temperatur eine vollständige Spaltung in Mercaptan und Senföl (resp. Rhodanwasserstoff). Die Zersetzung erfolgt ohne Rücksicht darauf, ob das Erhitzen unter gewöhnlichen Bedingungen, im Kohlensäure- oder im Wasserstoff-Strom vorgenommen wird.

Unter Druck lassen sich die Körper auf dieselbe Temperatur fast ohne jegliche Zersetzung bringen, und auch beim längeren Innehalten dieser Temperatur ist ihre Spaltung nur eine geringe; in Uebereinstimmung mit älteren Angaben lassen sich auf der anderen Seite Senföl und Mercaptan beim Erhitzen unter Druck zum Thiourethan vereinigen. Bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäss konnte in einem Fall (beim Propylmercaptan und Benzylsenföl) eine partielle, sehr langsame Vereinigung zum Urethan beobachtet werden.

Im Vacuum ist das Verhalten der Thiourethane ein verschiedenes: manche, z. B. $\text{CH}_3.\text{NH}.\text{CS}.\text{SCH}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{NH}.\text{CS}.\text{SC}_2\text{H}_5$, lassen sich fast ohne jede Zersetzung destilliren und können auf diese Weise bequem in reinem Zustande gewonnen werden, die anderen erleiden auch im luftverdünnten Raume eine fast vollständige Spaltung.

Die plausibelste Erklärung, die man sich über dieses Verhalten, so lange noch genaue messende Versuche ausstehen, wird bilden können, dürfte die folgende sein:

Dithiourethane, welche am Stickstoff Wasserstoff (1 oder 2 Atome) enthalten: $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.H(R)} \\ \text{SR} \end{array}$, stellen ein in labilem Gleichgewicht befindliches System dar. Der stabile Zustand würde einer partiellen Spaltung des Urethandampfes



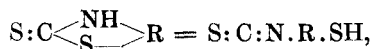
entsprechen, und beim Liegen an der Luft müsste eine allmähliche, von Zerfall begleitete Verflüchtigung der Verbindungen eintreten. Dass dies nicht stattfindet, dass die Körper vielmehr bis zu einer verhältnissmässig hohen Temperatur hinauf sich beständig erweisen, ist wohl durch die so vielen organischen Verbindungen eigenthümliche Trägheit der Kohlenstoffbindung zu erklären, die es bewirkt, dass ein für die Herstellung des Gleichgewichts nothwendiger Zerfall nicht statt hat, oder wenigstens so langsam verläuft, dass er kaum wahrzunehmen ist. (Dass der Zerfall der Dithiourethane in Spuren auch bei gewöhnlicher Temperatur schon erfolgt, ist daran ersichtlich, dass die Körper nach längerem Liegen stets schwachen Mercaptangeruch zeigen.) Bei höherer Temperatur nimmt die Trägheit der Kohlenstoffbindung ab; es beginnt ein merklicher Zerfall, und dadurch kann namentlich bei Urethanen mit niedrig siedenden Componenten, die dann stürmisch abdestilliren, der Anschein geweckt werden, als handelte es sich um eine überhaupt erst bei höherer Temperatur beginnende und gleich vollständig verlaufende Zersetzung.

Ein unzersetzes Destilliren im Vacuum kann dort eintreten, wo die einem merklichen Zerfall entsprechende Temperatur höher liegt, als die, bei welcher die Urethandämpfe die Spannung des Vacuums (z. B. 20 mm) erreichen. Im Druckrohr werden, da das Gleichgewicht zwischen Urethan, Mercaptan und Senföl jedenfalls einer Formel $C_M \cdot C_S = K \cdot C_U$ (C_M = Concentration des Mercaptans, C_S = Concentration des Senföls, C_U = Concentration des Urethans) entspricht, bei höherer Temperatur C_M und C_S (namentlich bei leicht flüchtigen Mercaptanen und Senfölen) einen grossen Werth in der Dampfphase erreichen, und es wird — bekannten Gleichgewichtssätzen zufolge — eine jedenfalls weitgehende Bildung des (bedeutend schwerer flüchtigen) Urethans eintreten. Bei der Abkühlung gelangt das Letztere in ein Temperaturgebiet, in welchem es seiner Trägheit zufolge beständig bleibt.

Eine experimentelle Stütze wird diese vorläufig noch hypothetische, wenn auch mit unseren modernen Anschauungen im Einklang stehende Auffassung erst durch eine Reihe von Gleichgewichtsbestimmungen erhalten können, die an verschiedenen, aus Thiourethanen,

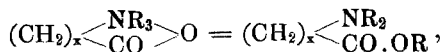
Senfölen und Mercaptanen gebildeten Systemen auszuführen wären. Als ausgeschlossen muss jedenfalls schon jetzt die Auffassung gelten, als hätte man es bei dieser Erscheinung mit einer umkehrbaren Reaction zu thun, die unterhalb einer bestimmten Temperatur in einer Richtung, oberhalb dieser Temperatur in umgekehrter Richtung verlief, und wo die beiderseitigen Producte nur bei einem bestimmten Temperaturpunkt (Umwandlungstemperatur) neben einander existenzfähig seien: denn nach der Gibbs'schen Phasenregel ist ein solcher Umwandlungspunkt bekanntlich nur dann zu erwarten, wenn n -Componenten in $n + 2$ Phasen auftreten, während man es hier mit 2 Componenten und 2 Phasen (der flüssigen und der dampfförmigen, resp., bei festen Urethanen unterhalb ihres Schmelzpunkts, der festen und dampfförmigen) zu thun hat.

Die Spaltung der Dithiourethane bietet eine gewisse Analogie mit den Zersetzungserscheinungen der Ammoniumverbindungen. Der Zerfall dieser Letzteren, soweit sie fünf einwerthige Radicale am Stickstoff enthalten ist längst bekannt; der Fall, wo eine geschlossene Kette zwei Valenzen des fünfwerthigen Stickstoffs absättigt, wie dies z. B. bei den Betaïnen der Fall ist, dürfte bei den Dithiourethanen von der Formel $S:C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{matrix} R$ sein Analogon finden, und es sollen demnächst die hierbei auftretenden Zersetzungserscheinungen, die voraussichtlich intramolekular verlaufen werden,

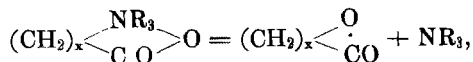


näher untersucht werden. An dieser Stelle sei es mir nur gestattet, auf eine kürzlich erschienene Untersuchung Willstätter's¹⁾ über die Betaïne kurz einzugehen, umso mehr, als die von Willstätter beschriebenen interessanten Versuche wohl eine ähnliche einfache Deutung zulassen, wie die Spaltung der Dithiourethane.

Die von Willstätter beobachteten Thatsachen lassen sich kurz so fassen: Betaïne von der allgemeinen Formel $(CH_2)_x \begin{matrix} \text{NR}_3 \\ \text{CO} \end{matrix} O$ erleiden bei einer höheren, von Fall zu Fall variirenden Temperatur eine Spaltung, die entweder zu Aminoestern,

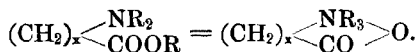


oder zu tertiären Basen und Lactonen (resp. ungesättigten Säuren),



¹⁾ Diese Berichte 35, 584 [1902].

führt. Auf der anderen Seite gehen Aminoester, unter Druck über ihren Siedepunkt erhitzt, in Betaïne über:



In dem einfachsten Falle, beim Dimethylaminoessigsäuremethyl-ester, wo die Erscheinungen durch die Lactonspaltung nicht complicirt werden, bemerkt Willstätter Folgendes (S. 585 und 586): »Zwischen dem Dimethylaminoessigsäuremethylester und dem Betaïn lässt sich eine umkehrbare Umlagerung bewirken. . . . Unter 135° sind die beiden Isomeren beständig, zwischen 135° und 293° ist Betaïn die stabile, der Ester die labile Form, über 293° ist wiederum das Betaïn nicht existenzfähig«. Erscheinungen, wie sie durch diese Worte geschildert werden, müssen insofern als auffallend bezeichnet werden, als sie in den Rahmen unserer heutigen Anschauungen über das chemische Gleichgewicht kaum hineinpassen und jedenfalls einen neuen, bisher nicht beobachteten Fall darstellen würden. Indessen scheint es mir, als liesse sich diese Schwierigkeit umgehen und für das von Willstätter gesammelte Beobachtungsmaterial eine einfache Deutung finden: man muss nämlich nur im Auge behalten, dass eine weitgehende Umwandlung des Aminoesters in Betaïn durch Erhitzen unter Druck auf eine höher als der Siedepunkt des Ersteren liegende Temperatur bewirkt wird.

Wie das wohl bei allen Derivaten des fünfwerthigen Stickstoffs der Fall ist, wird sich ein Körper $(\text{CH}_2)_x \left\langle \begin{array}{l} \text{NR}_3 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ dann im Gleichgewicht befinden, wenn er z. Th. unter Bildung von Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs gespalten ist; und es wäre daher von vornherein anzunehmen, dass bei jeder Temperatur ein durch die allgemeine Gleichung

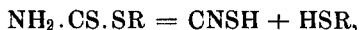


(wo C_B die Concentration des Betaïns, C_E die des Aminoesters ausdrückt) geregeltes Gleichgewicht zwischen Betaïn und Ester besteht. Dass bei niedriger Temperatur eine Esterbildung aus Betaïn nicht wahrzunehmen ist, ist genau wie bei den Thiouretanen dadurch zu erklären, dass in Folge der Festigkeit der Kohlenstoffbindung die für die Herstellung des Gleichgewichts erforderliche intramolekulare Spaltung ganz ausserordentlich langsam stattfindet; bei höherer Temperatur erfolgt sie bedeutend schneller, und da bei dieser Temperatur der gebildete Ester abdestillirt, so verläuft sie auch in kurzer Zeit vollständig.

Im Druckrohr wird bei einer Temperatur, die oberhalb des Siedepunktes des Esters liegt, C_E stark anwachsen, und die Reaction in Folge dessen im Sinne der obigen Gleichung von rechts nach links

gehen. Das in fester Form abgeschiedene Betaïn befindet sich beim Abkühlen in dem Temperaturgebiet, in welchem es sich in Folge der Trägheit der Kohlenstoffbindung nur äusserst langsam zersetzt, und es bleibt so lange beständig, bis es wieder — unter gewöhnlichem oder vermindertem, nicht aber vergrössertem Druck — auf höhere Temperatur gebracht wird.

Die Spaltung der Thiourethane besitzt in gewisser Beziehung auch praktisches Interesse: denn da das dithiocarbaminsaure Ammonium, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$, ein sehr leicht zugänglicher Körper ist, seine Condensation mit halogenhaltigen Verbindungen leicht erfolgt, und Urethane von der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}$ beim Zerfall nur die leicht von einander zu trennenden Körper: Mercaptan und Rhodanwasserstoff bilden:



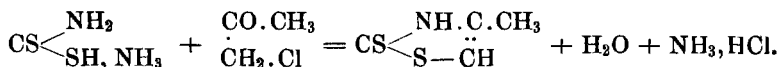
so kann man auf diesem Wege in kurzer Zeit von halogenhaltigen Verbindungen zu den entsprechenden Hydrosulfiden gelangen. Man erhält dabei diese Letzteren, was bei Anwendung von Kaliumsulfhydrat sich nicht immer ganz vermeiden lässt, frei von Sulfiden, R_2S .

Intramolekulare Condensation der Dithiourethane.

Ausser der Spaltung in Senföl und Mercaptan kann das Molekül eines Dithiourethans noch eine zweite Veränderung erleiden: es ist dies eine intramolekulare Condensation, an welcher der am Stickstoff befindliche Wasserstoff und die mit dem Schwefel verbundene Alkylgruppe theilnehmen, und welche zu Verbindungen von der allgemeinen

Formel $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NR} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array} > (\text{C} <) \text{x}$ führt. Zu Versuchen über diese intramole-

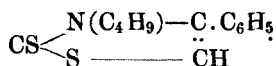
kulare Veränderung führte folgende Ueberlegung: halogenhaltige Verbindungen condensiren sich, wie eben geschildert, ansserordentlich leicht mit der Sulfhydrylgruppe eines Dithiocarbamats; auf der anderen Seite ist seit längerer Zeit schon bekannt, dass Verbindungen, welche Halogen und Sauerstoff enthalten (α -halogenirte Ketone), mit Dithiocarbamaten beim Kochen cyclische Verbindungen liefern; so z. B. giebt nach Miolati's Beobachtungen¹⁾ Chloraceton mit Ammoniumdithiocarbamat das methylirte Dihydrothiazolderivat:



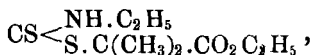
Es war nun zu erwarten, dass es unter den richtigen Bedingungen gelingen könne, an den Schwefel der dithiocarbaminsauren Salze eine Reihe von halogen-, sauerstoff- oder äthoxyl-haltigen Resten zu binden

¹⁾ Diese Berichte 26, Ref., 604 [1893].

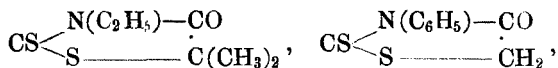
und die so entstehenden geschwefelten Urethane durch intramolekulare Halogenwasserstoff-, Wasser- oder Alkohol-Abspaltung in Körper mit cyclischem Bau überzuführen. Das hat sich auch in einigen Fällen erreichen lassen, in anderen dagegen nicht; Dihalogenverbindungen und α -Halogenketone führen selbst bei niedriger Temperatur dithiocarbaminsäure Salze direct in cyclische Verbindungen über: aus Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Aethylenbromid entsteht beispielsweise ausschliesslich die Thiazolidinverbindung $S: C \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2 \\ \text{S} \text{-----} \text{CH}_2 \end{matrix}$, aus Isobutylamin, Schwefelkohlenstoff und Bromacetophenon das Thiazolinderivat



Dagegen lässt sich die Bildung von offenen Urethanen bei Anwendung von α -Halogensäureestern erzielen: Aethylamin, Schwefelkohlenstoff und α -Bromisobuttersäureester geben primär den Ester



phenyldithiocarbaminsäures Ammonium und Bromessigester liefern die Verbindung: $CS \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Erwärmt man diese Körper, so erleiden sie nicht die Senfö-Mercaptan-Spaltung, sondern gehen in die beständigen cyclischen Derivate:



über.

Bromacetal zeigt überhaupt keine Neigung, sich mit dithiocarbaminsäuren Salzen zu condensiren.

Experimenteller Theil.

(z. Th. mitbearbeitet von K. Rumpf.)

Von den dialkylirten Dithiourethanen wurden zwei mit Hilfe des Chlorthiokohlensäureäthylesters dargestellt, für die übrigen dialkylirten, für die monoalkylirten und die am Stickstoff nicht alkylirten dienten die dithiocarbaminsäuren Salze als Ausgangsmaterial.

Der Chlorthiokohlensäureester, über dessen Darstellung Klason in seiner kurzen Notiz keine näheren Angaben macht, lässt sich laut einer freundlichen Privatmittheilung von Seiten Prof. Klason's bequem auf die Weise bereiten, dass man frisch destillirtes Thio-phosgen in einem Kölbchen mit trockenem Schwefelkohlenstoff (etwa

zu gleichen Volumen) vermischt, unter Kühlung allmählich etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aethylmercaptan zusetzt, und das Kölbchen mit einem Kühler verbindet, welcher an seinem Ende ein Chlorcalciumrohr trägt. Die von einer Salzsäureentwicklung begleitete Reaction beginnt nach wenigen Augenblicken, verläuft aber langsam genug, um eine äussere Kühlung entbehrlich zu machen.

Nach mehrstündigem Stehen wird zur Vervollständigung der Reaction kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, man destillirt dann den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Mercaptan ab und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Neben einer kleinen Menge Vorlauf erhält man bei 10 mm Druck eine von etwa 90—110° siedende Fraction als hellgelbe, penetrant riechende Flüssigkeit, die den gechlorten Ester darstellt. Ganz unzersetzt lässt sich die Verbindung auch im Vacuum nicht destilliren: es hinterbleibt stets ein geringer harziger Rückstand. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie, entgegengesetzt der Angabe Klason's, vollkommen beständig: eine zwei Monate aufbewahrte Probe erwies sich vollkommen unverändert. Von Wasser wird der Ester langsam zersetzt, Alkohol dagegen löst ihn unverändert auf.

Bringt man 1 Mol.-Gew. des Esters in ätherischer Lösung unter Kühlung mit 2 Mol.-Gew. Dipropylamin zusammen, so findet momentan eine Abscheidung von salzsaurem Dipropylamin statt; die nach einigem Stehen filtrirte und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers einen flüssigen Rückstand, der unter 28 mm Druck der Hauptsache nach bei 170—172° siedet und die Zusammensetzung des *N*-Dipropyl-*S*-äthylthiourethans, $(C_3H_7)_2N.CS.S.C_2H_5$, besitzt¹⁾.

0.1473 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 747 mm).

$C_9H_{19}NS_2$. Ber. N 6.80. Gef. N 6.67.

Die Verbindung stellt ein gelbes, dickes Oel dar, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

In analoger Weise verläuft die Reaction zwischen Chlorthiokohlensäureester und Dibenzylamin. Das Reactionsproduct — das *N*-Dibenzyl-*S*-äthylthiourethan, $(C_7H_7)_2N.CS.S.C_2H_5$ — siedet im Vacuum in ziemlich weiten Grenzen (280—300°) und erstarrt in der Vorlage; aus Alkohol erhält man den Körper in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 38°.

0.1364 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{17}H_{19}NS_2$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.99.

¹⁾ Bei der Benennung substituirtur Thiourethane sollen an erster Stelle die mit dem Stickstoff verbundenen Alkylgruppen genannt werden.

Dasselbe Urethan entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Dibenzylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Jodäthyl versetzt und kurze Zeit stehen lässt. Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung als Oel aus; sie wird mit Aether aufgenommen, die getrocknete, ätherische Lösung vom Aether befreit und der halb feste Rückstand mit trockenem Petroläther verrieben, wobei er nach kurzer Zeit ganz fest wird¹⁾. Es möge bemerkt werden, dass diese Behandlungsweise sich auch bei einer Anzahl anderer Thiourethane ganz besonders bewährt hat. Viele unter diesen Körpern zeigen die unangenehme Eigenschaft, beim Ausfällen durch Wasser aus der alkoholischen Lösung oder beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung sich in öli ger Form abzuscheiden und auch bei längerem Stehen im Exsiccator garnicht oder nur äusserst langsam zu erstarren. Ein Durchkneten mit ganz trockenem Petroläther bewirkt meistens ein sofortiges Festwerden

Eine alkoholische Lösung von dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Jodmethyl und scheidet nach dem Zufügen von Wasser in theoretischer Ausbeute das *N, N, S*-Trimethyldithiourethan, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, als festen, weissen Körper ab²⁾. Die Verbindung besitzt trotz ihres niedrigen Schmelzpunkts (47°) ein ausserordentlich grosses Krystallisationsvermögen und lässt sich aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, glänzenden Krystallblättern erhalten. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig.

0.1096 g Sbst.: 10 cem N (14° , 742 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NS}_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.40.

Wie sich erwarten liess, kann der Körper auch, allerdings in umständlicher Weise, durch Methylierung eines die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe enthaltenden Sulfoharnstoffs dargestellt werden. Gewählt wurde der leicht zugängliche Dimethylphenylthioharnstoff $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; beim Zusammenbringen mit Jodmethyl verflüssigt sich der Körper unter Temperaturerhöhung und die beim Erkalten fest gewordene Masse liefert, wenn man sie in Alkohol löst und mit Aether versetzt, das Jodhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, HJ, als weisses, fein krystallinisches, an der Luft nicht zerfliessliches Pulver vom Schmp. $134-135^\circ$.

0.1130 g Sbst.: 0.0827 g AgJ.

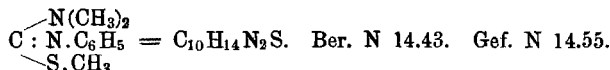
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SJ}$. Ber. J 39.44. Gef. J 39.58.

¹⁾ Das Dipropyl- und das Dibenzyl-Aethylthiourethan sind von Hrn. R. Schwarz dargestellt worden.

²⁾ Den Körper hat auch M. Délepine auf demselben Wege erhalten.

Die mit Natronlauge aus dem Salz frei gemachte Base ist ein geruchloses, unter 12 mm Druck bei 154—155° siedendes Oel.

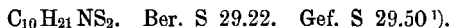
0.1377 g Sbst.: 17.6 ccm N (15°, 740 mm).



Wird die Base mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 150—200° erhitzt, so findet Zerlegung in Phenylsenföl und Trimethyldithiourethan statt. Beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasserdampf wird erst das Senföl abgeblasen, dann folgt das Urethan, welches denselben Schmelzpunkt von 47° zeigt.

Das geschwefelte *N, N, S*-Tripropylurethan, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ (aus Dipropylamin, Schwefelkohlenstoff und Propyljodid), liess sich nur in flüssiger, nicht in fester Form gewinnen. Es stellt eine gelbe, geruchlose Flüssigkeit dar, die unter 10 mm Druck bei 159—160° siedet.

0.1212 g Sbst.: 0.2612 g BaSO_4 .



Sowohl das Trimethyl- wie das Tripropyl-Dithiourethan lassen sich ohne Veränderung auf hohe Temperatur erhitzen; auch durch kurzes Kochen mit Säuren und Alkalien werden sie nicht angegriffen. Mit aromatischen und Fettaminen, mit concentrirten alkoholischen Lösungen von Methylamin, Ammoniak und Hydroxylamin lassen sie sich ohne Zersetzung und ohne Schwefelwasserstoffentwicklung längere Zeit erwärmen.

S-Methyl-, *S*-Allyl- und *S*-Benzyl-Dithiourethan,



entstehen in sehr guter Ausbente, wenn man das in Alkohol sehr schwer lösliche dithiocarbaminsaure Ammonium mit Alkohol überschichtet, Jodmethyl, Jodallyl oder Chlorbenzyl zusetzt und in der Kälte einige Zeit schüttelt. Das Salz geht in Lösung und an dessen Stelle scheidet sich bei Anwendung von Benzylchlorid Chlorammonium ab. Durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser lassen sich die Urethane sofort in fester Form ausfällen. Zur Reinigung löst man in Aether und fällt mit Petroläther, wobei man die drei Körper als blendend weisse, feinstkristallinische Pulver erhält.

Die Methylverbindung schmilzt bei 42°.

¹⁾ Die vollständige Oxydation des Schwefels gelingt nur bei den wenigsten Thiourethanen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Meist musste die Substanz noch mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen werden.

0.1028 g Sbst.: 0.0823 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₂H₅NS₂. Ber. C 22.39, H 4.71.

Gef. » 21.83, » 4.71.

Die Allylverbindung schmilzt bei 32°.

0.0924 g Sbst.: 0.1229 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 0.3340 g BaSO₄.

C₄H₇N₂S. Ber. C 36.03, H 5.31, S 48.12.

Gef. » 36.27, » 5.53, » 48.03.

Die Benzylverbindung schmilzt bei 91°.

0.1283 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 745 mm).

C₈H₉NS₂. Ber. N 7.65. Gef. N 7.99.

In ganz frischem Zustand sind die drei Verbindungen ziemlich geruchlos; nach einiger Zeit tritt, namentlich bei der Methylverbindung, wenn man sie im Exsiccator liegen lässt, schwacher Mercaptangeruch auf. Beim Destilliren — sowohl bei gewöhnlichem wie unter vermindertem Druck — erfolgt vollständiger Zerfall.

Sehr glatt und in einer Weise, die eine bequeme Darstellung von Benzylmercaptan gestattet, findet die Spaltung der Benzylverbindung statt, wenn man sie einer schnellen Destillation im Vacuum unterwirft; die Temperatur der Dämpfe steigt allmählich von 75° auf 160°, wobei sich im Destillat eine farblose Flüssigkeit ansammelt und nur eine sehr geringe Menge eines festen Körpers im Destillirkolben zurückbleibt. Dem Destillat, welches neben dem lauchartigen Benzylmercaptangeruch noch deutlich den scharfen Geruch nach Rhodanwasserstoff erkennen lässt, wird die Rhodanwasserstoffsäure durch Wasser entzogen; nach dem Trocknen zeigt das so gewonnene Mercaptan, C₆H₅.CH₂.SH, den Sdp. 188—196°, ist also nahezu rein.

N,S-Dimethyldithiourethan, $\text{CS} \begin{matrix} \swarrow \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \searrow \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, lässt sich auf dem beschriebenen Wege aus Methylamin, Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl, jedoch nur in einer Ausbeute von 60—70 pCt. der Theorie erhalten.

0.1248 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 750 mm).

C₃H₇NS₂. Ber. N 11.97. Gef. N 12.50.

Es siedet im Vacuum (20 mm) bei 155—156° fast ohne jede Zersetzung und stellt eine gelblich gefärbte, geruchlose Flüssigkeit dar. Erwärmt man es bei gewöhnlichem Druck (im Luftstrom, Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom), so findet eine vollständige Spaltung in Methylsenföl und Methylmercaptan statt. Bis etwa 155° bleibt dabei die Verbindung unverändert, einige Grade höher tritt bereits starker Mercaptangeruch auf, und bei etwa 163—165° beginnt ein stürmisches Aufkochen der Flüssigkeit; ein in die Dämpfe eingetauchtes Thermometer steigt langsam, während Methylmercaptan und Methylsenföl abdestilliren, von etwa 40° auf 130°.

Erhitzt man das Urethan mehrere Stunden im Rohr auf 150—180° und lässt dann erkalten, so öffnet sich das Rohr ohne Druck, und beim Destilliren im Vacuum erhält man, neben einer sehr geringen Menge Vorlauf, die ursprüngliche Verbindung in reinem Zustande zurück.

Weder das Dimethyldithiourethan, noch die im Folgenden beschriebenen Körper besitzen basische Eigenschaften: eine ätherische Lösung der reinen Verbindungen zeigt beim Einleiten von Salzsäuregas keine Trübung. Eine solche kann indessen zuweilen bei unvollständiger Reinigung eintreten und ist dann wohl auf die Gegenwart geringer Mengen von Imidodithiokohlensäureestern $\text{RN:C} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$ zurückzuführen. Dies wurde wenigstens für die Dimethylverbindung wahrscheinlich gemacht: in ätherischer Lösung lieferte das unreine Product mit Salzsäure ein sehr zerfliessliches Chlorhydrat; dasselbe gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der für

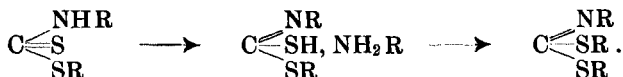


berechneten Zusammensetzung

0.1369 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

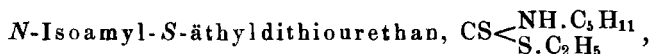
Ber. Pt 28.67. Gef. Pt 28.56,

und vom Schmp. 180°, wie er für diese kürzlich dargestellte Verbindung angegeben worden ist¹⁾. Die Bildung von Imidodithiokohlensäureester kann wohl dadurch veranlasst werden, dass, wenn etwas Amin in Ueberschuss angewandt wird, das gebildete Urethan unter vorübergehender Salzbildung mit noch unverbrauchtem Halogenalkyl reagirt:



Weder Dimethyldithiourethan noch die übrigen, am Stickstoff einfach oder garnicht alkylirten Urethane reagiren in der Kälte mit Aminen; beim Erwärmen tritt nur eine Vereinigung zwischen dem durch Spaltung hervorgegangenen Senföl und dem Amin ein; so z. B. führt das Erwärmen von Dimethyldithiourethan mit Anilin zum *o*-Methylphenylthioharnstoff (Schmp. 114°).

Das aus Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Jodäthyl quantitativ zu erhaltende



ist, wie die vorhergehende Verbindung, flüssig. Unter 15 mm Druck liegt der Siedepunkt (eine Zersetzung im Vacuum konnte beim schnellen Destilliren nicht beobachtet werden) bei 167—168°.

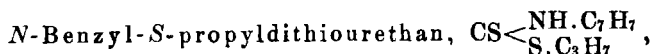
¹⁾ Compt. rend. 134, 108.

0.1366 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 750 mm).

$C_8H_{17}NS_2$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.20.

Beim Erhitzen im Druckrohr bleibt der Körper unverändert; Aethylmercaptan und Amylsenöl können sich auf der anderen Seite, wenn man sie unter Druck erhitzt, zum Urethan verbinden.

Schüttelt man das in Alkohol sehr schwer lösliche benzyldithiocarbaminsaure Benzylamin mit Propyljodid, so verschwindet das Salz nach mehreren Stunden vollständig. Aus der alkoholischen Flüssigkeit fällt Wasser das



als festen Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 63° schmilzt.

0.1257 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{11}H_{15}NS_2$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.40.

Die Verbindung lässt sich weder im Vacuum, noch bei gewöhnlichem Druck destilliren, sondern erleidet in beiden Fällen einen glatten Zerfall in Propylmercaptan und Benzylsenöl. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht bei 70—120° (Temperatur der Dämpfe) eine lauchartig riechende, wesentlich aus Propylmercaptan bestehende Fraction über, dann steigt das Thermometer, und bei 240—260° destillirt das Benzylsenöl. Vereinigt man die beiden Fractionen, so scheidet sich aus der Flüssigkeit bei längerem Stehen in geringer Menge ein krystallisirter Körper ab, der in der Nähe von 60° schmilzt und wohl das durch langsame Vereinigung der Componenten gebildete Dithiourethan darstellt.

Im Druckrohr lässt sich Benzylpropyldithiourethan auf 180° erhitzen und bleibt zum allergrössten Theil unverändert.

Ein Urethan von ziemlich complicirter Zusammensetzung stellt die Verbindung dar, die man aus einer alkoholischen Lösung von

Methylcyclohexylamin, $\left(\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)$, und Schwefelkohlen-

stoff durch Zusatz von *p*-Nitrobenzylchlorid erhält. Beim Schütteln verschwinden die in Alkohol schwer löslichen Krystalle des letztgenannten Körpers, und wenn man nach einigen Stunden Wasser zusetzt, ausäthert und den Aether durch einen trocknen Luftstrom vertreibt, so hinterbleibt ein Oel, das bei sehr langem Stehen fest wird. Ein momentanes Erstarren tritt beim Verreiben mit Petroläther ein.

Der Körper erweicht bei 90° und ist bei 95° geschmolzen. Trotz dieser geringen Inconstanz des Schmelzpunktes, die auch durch mehr-

maliges Behandeln mit Aether und Petroläther nicht aufzuheben war, liegt hier, wie die Analyse zeigte, in reinem Zustande das zu erwartende *N*-Methylcyclohexyl-*S*-*p*-Nitrobenzylidithiourethan, $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13} \\ \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$, vor.

0.1235 g Subst.: 9.5 ccm N (17°, 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.78.

Beim Erwärmen tritt der nicht unangenehme Geruch des kürzlich¹⁾ beschriebenen Methylcyclohexylsenföls auf.

N-Phenyl-*S*-benzylidithiourethan, $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$, ist kürzlich von Fromm und Bloch²⁾ durch mehrstündiges Erwärmen von Benzylmercaptan und Phenylsenföl unter Druck erhalten worden.

Ueberschichtet man das leicht in grossen Quantitäten zu beschaffende phenylidithiocarbaminsaure Ammonium mit einer alkoholischen Lösung von Benzylchlorid, so beginnt alsbald eine von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitete Reaction, sodass man bei Verarbeitung grösserer Mengen zweckmässig von aussen kühlt. Nach einigen Stunden setzt man Alkohol zu, filtrirt von Chlorammonium ab und fällt das Urethan, welches man in der Regel sofort in reiner Form erhält, durch Wasser aus. Der Schmelzpunkt der einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Verbindung wurde, den Angaben von Fromm und Bloch entsprechend, zu 84° gefunden.

Die *S*-Allylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, entsteht bei analoger Arbeitsweise unter Anwendung von Allyljodid. Sie scheidet sich in flüssiger Form ab, kann aber durch Behandeln mit Aether und Petroläther leicht in den festen Zustand übergeführt werden.

In reiner Form stellt sie ein weisses, krystallinisches, ganz schwach nach Allylmercaptan riechendes Pulver vom Schmp. 42° dar.

0.1078 g Subst.: 0.2264 g CO_2 , 0.0532 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SN}_2$. Ber. C 57.34, H 5.31.

Gef. » 57.28, » 5.33.

Keines der beiden am Stickstoff phenylirten Urethane lässt sich im Vacuum destilliren: in beiden Fällen tritt ein vollständiger Zerfall in Phenylsenföl und Benzyl- resp. Allyl-Mercaptan ein.

Auch die von früher her bekannte Methylverbindung,



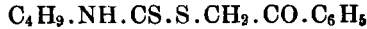
verhält sich analog.

Lässt man Bromacetophenon auf eine alkoholische Lösung von Isobutylamin und Schwefelkohlenstoff einwirken, so wird, selbst wenn

¹⁾ J. v. Braun und K. Rumpf, diese Berichte 35, 831 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 2212 [1899].

jede Temperaturerhöhung vermieden wird, ein durch Wasser aus der alkoholischen Lösung fällbarer, bei 83° schmelzender Körper gebildet, der sich von der zu erwartenden Verbindung



durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet:

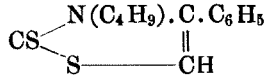
0.1822 g Subst.: 9.6 ccm N (22°, 738 mm). — 0.0777 g Subst.: 0.1420 g BaSO₄.

C₁₃H₁₇ONS₂. Ber. N 5.24, S 23.97.

C₁₃H₁₅NS₂. » » 5.57, » 25.71.

Gef. » 5.74, » 25.10.

Aus dem schon bekannten Verhalten von α-Halogenketonen anderen Dithiocarbamaten gegenüber (vergl. S. 3376) folgt für den Körper mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Formel



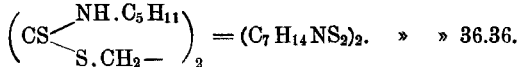
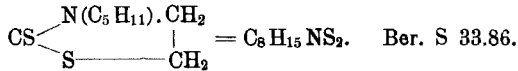
Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Aethylenbromid liefern

weder die Verbindung $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CS} \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ noch $\left(\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CS} \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S}\cdot\text{CH}_2\text{---} \end{array} \right)_2$,

sondern einen flüssigen, geruchlosen, gelben Körper, der nach eintägigem Stehen der Komponenten durch Wasser abgeschieden wird, unter 12 mm Druck bei 155—157° siedet und aller Wahrscheinlichkeit

nach das Thiazolidinderivat $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2 \\ \text{CS} \diagdown \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{S} \text{-----} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$ darstellt.

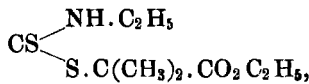
0.1223 g Subst.: 0.2962 g BaSO₄.



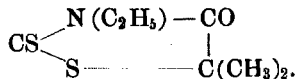
Gef. » 33.26.

Aethylamin, Schwefelkohlenstoff und α-Bromisobuttersäureester liefern, wenn man sie in Alkohol einige Stunden stehen lässt, eine ziemlich geruchlose Flüssigkeit, die im Vacuum (10 mm), abgesehen von einem geringem Vorlauf, bei 122—124° siedet.

Das Destillat, ein dickflüssiges, gelbgrün gefärbtes Oel, besitzt nicht die Zusammensetzung des Esters



sondern einer um die Elemente des Alkohols ärmeren Verbindung



0.1463 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 747 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.2612 g BaSO₄.

C₉H₁₇O₂NS₂. Ber. N 5.95, S 27.23.
 C₇H₁₁ONS₂. » » 7.40, » 33.86.
 Gef. » 7.39, » 33.41.

Es scheint jedoch, als fände hier die Abspaltung des Alkohols erst beim Destilliren statt, denn das nicht destillirte, sondern nur mit Wasser gewaschene und getrocknete Reactionsproduct gab bei der Analyse folgende, auf den Ester stimmende Zahlen:

0.0814 g Sbst.: 0.1383 g CO₂, 0.0537 g H₂O.
 C₉H₁₇O₂NS₂. Ber. C 45.95, H 7.23.
 C₇H₁₁ONS₂. » » 44.45, » 5.82.
 Gef. » 46.33, » 7.32.

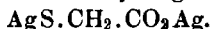
Die Möglichkeit ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass die Zahlen durch die Gegenwart kleiner Mengen freien Alkohols bedingt sind.

Kocht man das bei 122—124° siedende gelbe Oel eine halbe Stunde mit wässrig-alkoholischem Alkali, äthert das in Wasser Unlösliche aus und versetzt die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich eine flüssige, unangenehm riechende, schwefelhaltige und stickstofffreie Säure ab, die durch die Analyse des Silbersalzes als α -Thiooxyisobuttersäure HS.C(CH₃)₂.CO₂H erkannt wurde. Dieses Silbersalz erhält man durch Umsetzung des in üblicher Weise in ätherischer Lösung bereiteten Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als gelblich gefärbten, klebrigen Niederschlag, der nur durch andauerndes Waschen gereinigt werden konnte. Auf Thon trocknet das Salz langsam zu einer feinpulvrigen Masse ein: gegen Licht ist es beständig.

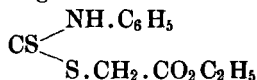
0.1126 g Sbst.: 0.0528 g CO₂, 0.0224 g H₂O, 0.0733 g Ag. — 0.0970 g Sbst.: 0.0624 g Ag.

AgS.C(CH₃)₂.CO₂Ag. Ber. C 14.37, H 1.80, Ag 64.68.
 Gef. » 14.10, » 2.21, » 65.10, 64.33.

Von der Thiooxyisobuttersäure selbst, die bisher nur flüchtig untersucht worden ist, sind keine Salze von dieser Zusammensetzung bekannt; dagegen liefert die Thiooxyessigsäure ein analoges Silbersalz:



Phenyldithiocarbaminsaures Ammonium setzt sich beim Schütteln in der Kälte mit Bromessigester zu dem Ester



um, der durch Wasser in fester Form gefällt wird und bei 63° schmilzt. Die Verbindung stellt ein weisses, in Alkohol und Aether leicht lösliches Krystallpulver dar:

0.1173 g Sbst.: 0.2228 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1667 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 743 mm).

C₁₁H₁₃O₂NS₂. Ber. C 51.71, H 5.14, N 8.50.
 Gef. » 51.80, » 5.29, » 5.66.

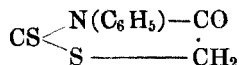
Wird die Verbindung über ihren Schmelzpunkt (am besten auf 100—110°) erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit Alkoholabspaltung ein, und die flüssige Masse erstarrt zum grössten Theil. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die neue Verbindung bei 188°.

0.1580 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1280 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₉H₇ONS₂. Ber. C 51.62, H 3.38, N 6.71.

Gef. » 51.78, » 3.70, » 7.17.

Derselbe Körper entsteht auch, statt des niedrig schmelzenden Esters, wenn man die Condensation des phenyldithiocarbaminsauren Ammoniums mit Bromessigester ohne Kühlung verlaufen lässt. Er ist in Alkohol schwer löslich und besitzt vollkommen neutrale Eigenschaften. Versuche, die für den Körper ausserordentlich wahrscheinliche Constitutionsformel eines Tetrahydrothiazolderivats

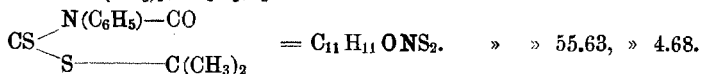
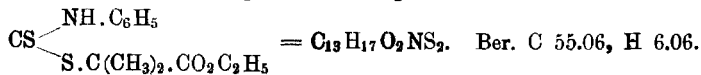


auf experimentellem Wege durch dessen Synthese aus Diphenylisothiohydantoin C₆H₅.N:C $\begin{cases} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO} \\ \text{S} - \text{CH}_2 \end{cases}$ (durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff) zu beweisen, blieben leider bis jetzt ohne Erfolg:

Sowohl in Gegenwart von Alkohol, wie auch ohne Lösungsmittel wird Diphenylisothiohydantoin von Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen bis zu 150° fast garnicht angegriffen, bei höherer Temperatur dagegen tiefgreifend zersetzt; es gelang nur einmal, eine kleine Menge eines bei etwa 180° schmelzenden Körpers zu isoliren, welcher sich vom Ausgangsmaterial durch Unlöslichkeit in Salzsäure unterschied; zur Identificirung mit dem Product der inneren Condensation von Phenylessigesterdithiourethan reichte aber die Quantität nicht aus.

Bei der Einwirkung von α-Bromisobuttersäureäthylester auf das phenyldithiocarbaminsaure Ammonium gelang es nicht, selbst beim Vermeiden jeder Erwärmung, das intermediär wohl unzweifelhaft entstehende Urethan CS $\begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$, zu fassen. Das Reactionproduct stellte ein gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver dar, schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 116° und gab bei der Analyse Werthe, die auf eine Alkoholabspaltung schliessen lassen.

0.2019 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0872 g H₂O.



Gef. » 55.40, » 4.84.

