

391. J. v. Braun: Zur Kenntniss der Thiuramdisulfide  
und Isothiuramdisulfide. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, dass dialkylierte Thiuramdisulfide,  $R.HN.CS.S.S.CS.NH.R$ , mit alkoholischem Alkali Salze bilden von der Formel  $NaS.C:(N.R).S.S.(R.N):C.SNa$ , und dass beim Zusammenbringen dieser Salze mit halogenhaltigen Körpern eine Condensation stattfindet, wobei Verbindungen von der allgemeinen Formel  $[(R.N):(RS)C.S-]_2$  entstehen, die ich als Isothiuramdisulfide bezeichnet habe. Es wurde ferner kurz angegeben, dass man zu diesen Isoverbindungen auch ausgehend von Dithiourethanen — durch Oxydation in alkalischer Lösung — gelangen kann:



Das Studium dieser Reactionen und der dabei entstehenden Producte ist inzwischen weitergeführt worden und hat zu einigen nicht uninteressanten Resultaten geführt.

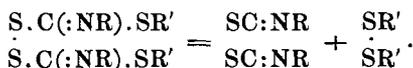
Es war zunächst beabsichtigt, eine grössere Anzahl von aliphatischen sowohl, als auch aromatischen Gliedern der Isothiuramdisulfidreihe darzustellen, um dann an dem vorhandenen Material eine Reihe von Reactionen, wie sie für Verbindungen mit dem Atomcomplex  $-C \begin{smallmatrix} \diagup NR \\ \diagdown SR \end{smallmatrix}$  charakteristisch sind, studiren zu können. Für die Darstellung der aliphatischen Glieder kamen von vornherein die beiden erwähnten Methoden in Betracht, für die Darstellung der aromatischen bloss die Urethanmethode, da sich aromatische Thiuramdisulfide,  $(-S.CS.NH.Ar)_2$ , bekanntlich nicht isoliren lassen. Die Darstellung der betreffenden Körper gelang denn auch thatsächlich in verschiedenen Fällen, dabei aber stellte sich Folgendes heraus.

Die beiden Wege, auf denen man zu Isothiuramdisulfiden gelangen kann, sind so einfach, dass auf beiden von vornherein ein glatter Reactionsverlauf zu erwarten gewesen wäre. Dies um so mehr, als sowohl die Condensation der Thiuramdisulfide, als auch die Oxydation der geschwefelten Urethane sich von selbst ohne Wärmezufuhr in kürzester Zeit abspielen: man hat bloss nöthig, im ersten Falle das Thiuramdisulfid (1 Mol.) in der berechneten Menge Natriumäthylat (2 Mol.) unter Eiskühlung zu lösen und das Halogenalkyl (2 Mol.) hinzuzufügen, im zweiten dem Urethan (1 Mol.) gleichfalls in der Kälte Natriumäthylat (1 Mol.) und dann eine alkoholische Jodlösung (1 Mol.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 817 [1902].

hinzusetzen. Die Bildung von Halogenalkali tritt sehr schnell (im zweiten Falle momentan) ein, und man braucht bloss nach einiger Zeit die Reactionsproducte, so weit sie sich nicht von selbst abscheiden, mit Wasser auszufällen. Bei der Untersuchung dieser Reactionsproducte zeigte sich aber schon bei den ersten Versuchen, dass die Menge des gebildeten Isothiuramdisulfids von der theoretisch zu erwartenden weit entfernt ist, und die folgenden Veruche ergaben dasselbe Resultat; ja es liessen sich Fälle beobachten, in denen überhaupt keine nennenswerthe Menge des Isodisulfids isolirt werden konnte. Eine genaue Untersuchung der Reactionsmasse zeigte dann, dass stets in sehr grosser Menge — zuweilen als ausschliessliche Producte der Reaction — zwei Körper auftreten: Senföle, S:C:NR, und Disulfide. R.S.S.R.

Die Frage nach der Ursache des Auftretens dieser Körper konnte nun in einfachster Weise durch Untersuchung der Isothiuramdisulfide selbst gelöst werden: es zeigte sich nämlich, dass diese Verbindungen bei einer Temperatursteigerung ganz ausserordentlich leicht einem Zerfall unterliegen, welcher zuweilen schon unter 100° ein vollständiger ist und zur Bildung derselben zwei Körperarten führt:



Dass im Augenblick der Bildung der Isothiuramdisulfide durch Erschütterungen des Moleküls ein derartiger, unter Umständen sehr weitgehender Zerfall eintreten kann, erscheint vollkommen plausibel.

Die Beobachtung über eine derartige intramolekulare Spaltung der Isothiuramdisulfide ist nun nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse. In theoretischer Beziehung erscheint sie erstens bemerkenswerth, weil sie das erste Beispiel für die glatte Spaltung einer complicirteren Disulfidverbindung ist, welche ohne Abscheidung von Schwefel verläuft, während sowohl die Dixanthogenide, RO.CS.S.S. CS.OR<sup>1)</sup>, wie auch die Thiuramdisulfide, RNH.CS.S.S.CS.NHR<sup>2)</sup>, bei denen der Zersetzungs Vorgang genauer verfolgt worden ist, bei höherer Temperatur stets freien Schwefel abspalten. Dieser Zerfall rückt ferner das vor einiger Zeit von mir beschriebene Verhalten der Thiuramdisulfidsalze gegen Jod<sup>2)</sup> dem Verständniss näher: nimmt man hierbei in der That die sehr wahrscheinliche primäre Bildung einer cyclischen Verbindung  $\begin{array}{c} \text{S.C}(\text{:N.R}).\text{S} \\ \text{S.C}(\text{:N.R}).\text{S} \end{array}$  an, so erscheint deren Zerfall in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 75, 121 [1850].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, diese Berichte 35, 822 [1902].

2 Mol. Senföl und 2 Atm. Schwefel lediglich als ein Specialfall der ganz allgemeinen Isothiuramdisulfidspaltung:

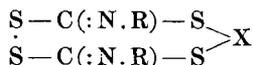


Von Interesse scheint weiter diese Spaltung nach einer mehr praktischen Richtung zu sein, nämlich dort, wo sie im Augenblick der Bildung des Isothiuramkörpers eine sehr weitgehende sein wird und das als Spaltungsstück auftretende Disulfid  $\text{R}_1\text{S}\cdot\text{SR}_1$  eine leichte Isolirung zulassen wird: denn dann führt ja im Grunde die Condensation des Thiuramdisulfids mit Halogenkörpern  $\text{HlgR}_1$  dazu, dass zwei durch Halogen abgesättigte Valenzen in den zwei Resten  $\text{R}_1$  durch zwei Valenzen der Schwefelbrücke  $-\text{S}-\text{S}-$  abgesättigt werden, dass also Halogenverbindungen in die zugehörigen Disulfide übergehen. Man kann also sagen: Dank der Fähigkeit des Isothiuramdisulfids, die oben erwähnte glatte Spaltung zu erleiden, erscheint das Salz eines alkylirten Thiuramdisulfids Halogenverbindungen gegenüber mehr oder weniger äquivalent einem Metalldisulfid, z. B.  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ; ja es hat vor einem solchen anorganischen Körper mancherlei voraus, so die sehr leichte und schnelle Darstellbarkeit in absolut reinem Zustande, und namentlich die leichte Löslichkeit in Alkohol, selbst in ätherhaltigem; diese beiden Umstände müssen es für eine Reihe von Umsetzungen befähigen, die sich beispielsweise mit Natriumdisulfid nur schwer oder überhaupt nicht realisiren lassen. Da nun eine Reihe von organischen Disulfiden bis jetzt nur schwer zugänglich, sehr viele überhaupt noch nicht bekannt sind, während die zugehörigen Halogenverbindungen sich meistens sehr leicht beschaffen lassen, so wurde versucht, eine Reihe von — den verschiedenen Typen angehörenden — organischen Halogenkörpern mit Thiuramdisulfidsalzen in Reaction zu bringen, um einen vorläufigen Ueberblick über die eventuelle Zweckmässigkeit der Methode für die eine oder andere Körperklasse zu gewinnen.

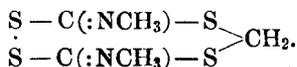
Diese zur allgemeinen Orientirung ausgeführten Versuche ergaben Folgendes.

Halogenalkyle liefern beim Zusammenbringen mit Thiuramdisulfiden in alkalischer Lösung in der Regel ein Gemenge von Isodisulfid und dessen Spaltungsstücken, zuweilen fast ausschliesslich die beiden Spaltungsproducte. Selbst im letzteren Fall jedoch, wo eine Trennung des Disulfids vom mitentstandenen Senföl sehr leicht bewerkstelligt werden kann (durch Ueberführung des Senföls in einen nicht flüchtigen Sulfoharnstoff), scheint die Reaction als Darstellungsmethode für Alkyldisulfide vor der altbekannten, die auf einer Oxydation der Mercaptane beruht, im Allgemeinen keine besonderen Vor-

züge zu besitzen. Dasselbe gilt für Halogensäureester, von denen  $\alpha$ -Bromessigsäure- und  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-Ester untersucht wurden. Nicht ganz durchsichtig ist nach bisherigen Versuchen das Verhalten der Dihalogenverbindungen. Es scheint, als besässe der primär entstehende Complex:



eine um so grössere Neigung zum Zerfall (in  $2 \text{SCNR} + \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{X}$ ), je länger die zwischen den zwei Halogenatomen befindliche Kohlenstoffkette X ist. *o*- und *p*-Xylylenbromid liefern mit dialkylirten Thiuramdisulfiden momentan in nahezu quantitativer Ausbeute die zugehörigen stickstofffreien Disulfide, Methylenjodid mit dem dimethylirten Thiuramdisulfid den allerdings wegen seiner Unlöslichkeit nicht rein zu erhaltenden, cyclischen Körper:



Mit Aethylen- und Trimethylen-Bromid führt die Reaction hingegen zu unerquicklichen stickstoff-, schwefel- und halogen-haltigen Substanzen.

Ausserordentlich bequem lässt sich mit Hilfe von Thiuramdisulfiden die zweigliedrige Schwefelbrücke in Körper einführen, die den Atomcomplex  $\text{Cl}.\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  oder  $\text{Cl}.\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$  enthalten, und bei denen die zugehörigen Disulfide am schwierigsten bis jetzt zugänglich und daher auch am allerwenigsten bekannt waren. Säurechloride  $\text{Cl}.\text{CO}.\text{R}$  liefern die leicht zu isolirenden Säuredisulfide  $\text{R}.\text{CO}.\text{S}.\text{S}.\text{CO}.\text{R}$ , Carbinchloride  $\text{Cl}.\text{CO}.\text{NR}_2$  die noch unbekanntes Carbamindisulfide  $\text{R}_2\text{N}.\text{CO}.\text{S}.\text{S}.\text{CO}.\text{NR}_2$ , Thiocarbaminchloride  $\text{Cl}.\text{CS}.\text{NR}_2$  tetraalkylirte Thiuramdisulfide  $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}.\text{S}.\text{CS}.\text{NR}_2$ .

Ueber den weiteren Ausbau der hier kurz skizzirten Reactionen, speciell über deren Uebertragung auf eine Reihe anorganischer Halogenverbindungen, hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

### 1. Aromatische Isothiuramdisulfide

bearbeitet von K. Rumpf<sup>1)</sup>.

Während die Reindarstellung der aliphatischen (und hydroaromatischen) Isothiuramdisulfide sowohl bei Verwendung von Thiuramdisulfiden als auch von Dithiourethanen als Ausgangsmaterial mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft ist und, wie im folgenden Ab-

<sup>1)</sup> Vergl. dessen Dissertation. Göttingen 1903.

schnitt gezeigt wird, nur in einigen wenigen Fällen erreicht werden konnte, gelingt sie in der aromatischen Reihe verhältnissmässig leicht. Die nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> leicht in grösserer Menge zu beschaffenden Dithiourethane  $R.S.C(:S).NHAr$  werden in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Natriumäthylat und Jod versetzt, worauf sich die in Alkohol schwer löslichen, aromatischen Isothiuramdisulfide in fester Form abscheiden<sup>2)</sup>. Durch Umkrystallisiren lassen sie sich ganz rein erhalten. Die Ausbeuten sind schwankend und betragen 20—30, manchmal auch 50—60 pCt.

Im alkoholischen Filtrat finden sich einerseits die aromatischen Senföle  $S:C:N.Ar$ , andererseits die Disulfide  $(SR)_2$  vor. Die Bildung dieser Körper ist z. Th. wohl darauf zurückzuführen, dass Dithiourethane, welche am Stickstoff Wasserstoff enthalten, durch Alkali schon in der Kälte eine geringe Spaltung im Sinne der Gleichung:



erleiden können, worauf dann das Mercaptansalz vom Jod zum Disulfid oxydirt wird. Diesem Vorgang dürfte jedoch nur ein kleiner Theil der Senföle und Alkyldisulfide seine Entstehung verdanken; der grössere Theil entsteht zweifelsohne durch spontane Spaltung des Isothiuramdisulfids. Das folgt nämlich einerseits aus der Thatsache, dass auch die Bildung der aliphatischen Isoverbindungen aus Thiuramdisulfiden von dem umfangreichen Auftreten derselben Producte begleitet ist, und hier eine andere Erklärung für deren Entstehung ganz ausgeschlossen erscheint, andererseits auch, wie schon erwähnt, aus der Ueberlegung, dass die Spaltung eines Körpers, die schon bei verhältnissmässig geringer Temperaturerhöhung eine vollständige ist, wohl auch im Augenblick der Bildung dieses Körpers in ziemlichem Umfang stattfinden kann. Thatsächlich genügen ja bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen Temperaturen um 100° herum, um einen schnellen und vollständigen Zerfall herbeizuführen.

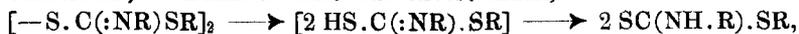
In chemischer Beziehung ist bezüglich der aromatischen Isothiuramdisulfide zu erwähnen, dass sie analog den aromatisch aus Stickstoff substituirtten Imidokohlensäureestern  $ArN:C(SR)_2$ <sup>3)</sup>, mit denen sie den Atomcomplex  $-S.C(:NAr).SR$  gemeinsam haben und welche kaum basische Eigenschaften aufweisen, von indifferenter Natur sind; sie bilden mit Säuren keine Salze, addiren auch kein Halogenalkyl. Gegen chemische Eingriffe sind sie empfindlich; durch concentrirte

<sup>1)</sup> J. v. Braun, diese Berichte 35, 3368 [1902].

<sup>2)</sup> Dasselbe Verfahren ist — bereits nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung — von Hrn. M. Délepine zur Darstellung aromatischer Isothiuramdisulfide angewandt worden (vergl. Compt. rend. 34, 1221 [1902].

<sup>3)</sup> Vergl. Délepine, Ann. Chim. Phys. 29, 22 [1903].

Säuren werden sie bei etwas erhöhter Temperatur unter Mercaptanentwicklung zerstört, durch Reductionsmittel (beispielsweise Schwefelwasserstoff) in Dithiourethane zurückverwandelt,



durch Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat) vollständig zerstört. Reactionen, die sich häufig bei Verbindungen mit der Gruppierung  $-C(:NR).SR$  (Isothioamiden, Isothioharnstoffen) glatt durchführen lassen (Ersatz der Gruppe  $=NR$  durch  $=S$  bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Ersatz der Gruppe  $-SR$  durch  $-NHR$  bei der Einwirkung von Aminen), lassen sich bei ihnen nicht verwirklichen, vermuthlich weil noch unterhalb der Temperatur, bei welcher diese Reagentien zur Wirkung gelangen, ein Zerfall des Ausgangsmaterials erfolgt.

*N*-Diphenyl-*S*-Dimethylisothiuramdisulfid,



wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther als schneeweisses, geruchloses Krystallpulver vom Schmp.  $123^{\circ}$  erhalten. In der Kälte wird es nur von Benzol und Chloroform leicht gelöst, in der Wärme auch von Alkohol<sup>1)</sup>.

0.1012 g Sbst.: 0.1966 g  $CO_2$ , 0.0395 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}N_2S_4$ . Ber. C 52.68, H 4.43.

Gef. » 52.98, » 4.37.

Das Molekulargewicht wurde nach Landsberger in Benzol bestimmt.

I. 0.7417 g Sbst.: 22.758 g Benzol,  $0.25^{\circ}$  Temp.-Erhöh.

II. 0.1654 g » : 17.975 g » ,  $0.07^{\circ}$  »

III. 0.2519 g » : 25.363 g » ,  $0.08^{\circ}$  »

$C_{16}H_{16}N_2S_4$ . Ber. 364 Mol.-Gew.

Gef. I. 348. II. 351. III. 345.

Beim Erwärmen im Rohr auf  $100-130^{\circ}$  findet eine Verflüssigung der Masse statt, ohne dass sich Schwefel abscheidet; das Rohr öffnet sich nach dem Erkalten ohne Druck und enthält, wie die Bleiprobe zeigt, kein Methylmercaptan. Die intensiv nach Methylsulfid und Phenylsenföls riechende Flüssigkeit wird mit Anilin versetzt, nach einigem Stehen angesäuert und mit Wasserdampf destillirt; es geht Methylsulfid über, welches leicht am Geruch und Siedepunkt zu erkennen ist, und es bleibt der durch Vereinigung des Senföls mit Anilin gebildete Diphenylsulfharnstoff zurück. Dieselben zwei Pro-

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist auch von Hrn. Délepine (loc. cit.) dargestellt worden.

ducte — Methyldisulfid und Phenylsenföl — finden sich in der bei der Darstellung des Isothiuramdisulfids erhaltenen alkoholischen Lauge; sie entstehen ferner auch, wenn das Isothiuramdisulfid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff über  $100^{\circ}$  erhitzt wird. Bei guter Kühlung lassen sich aus dem Wasserdampfdestillat gegen 60 pCt. des angewandten Schwefelkohlenstoffs (in Form des phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins) isoliren. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Schwefelkohlenstoff, ferner auch primäre Amine ohne Einwirkung. Sättigt man das Isothiuramdisulfid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad und lässt einige Zeit stehen, so wird durch Wasser Phenylmethyldithiourethan,  $C_6H_5.NH.CS.SCH_3$ , gefällt; dasselbe zeigt, nachdem es durch Umkrystallisiren aus Alkohol von mitgefälltem Schwefel befreit worden ist, den glatten Schmp.  $93.5^{\circ}$ .

*N*-Diphenyl-*S*-Diallylisothiuramdisulfid,  $[-S.C(:N.C_6H_5).S.C_3H_5]_2$ , schmilzt nach gleicher Reinigung wie die Methylverbindung bei  $74-75^{\circ}$ .

0.1676 g Sbst.: 0.3533 g  $CO_2$ , 0.0708 g  $H_2O$ . — 0.1803 g Sbst.: 11.9 ccm N ( $24^{\circ}$ , 738 mm).

$C_{20}H_{20}S_4N_2$ . Ber. C 57.62, H 4.85, N 6.74.  
Gef. » 57.44, » 4.74, » 7.18.

Der Körper ist leichter zersetzlich wie die Methylverbindung; das anfangs geruchlose Product nimmt nach mehrtägigem Liegen den charakteristischen, auf Allyldisulfid hinweisenden Knoblauchgeruch an, und eine vollständige Spaltung unter Verflüssigung erfolgt bereits beim Erwärmen auf  $90-95^{\circ}$ . Die Spaltungsproducte werden am besten nach der bei der vorhergehenden Verbindung beschriebenen Methode getrennt; neben dem Diphenylsulfobarnstoff erhält man das mit Wasserstoff flüchtige, knoblauchartig riechende, Allyldisulfid ( $C_3H_5S$ ) $_2$ , vom Sdp.  $77-82^{\circ}$  bei 16 mm $^1$ ). Die Verbindung ist erst in ganz neuer Zeit von Blauksma $^2$ ), synthetisch durch Kochen von Natriumdisulfid mit Allylbromid erhalten worden (Sdp.  $100^{\circ}$  bei 48 mm), nachdem sie einige Zeit vorher von Semmler $^3$ ) aus dem Knoblauchöl isolirt worden war (Sdp.  $78-80^{\circ}$  bei 16 mm).

*N*-Diphenyl-*S*-Dibenzylisothiuramdisulfid,  $[-S.C(:N.C_6H_5).S.C_7H_7]_2$ , entsteht in mässiger Ausbeute neben viel Phenylsenföl und Benzylidisulfid aus Phenylbenzylidithiourethan und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aceton den Schmp.  $121^{\circ}$ .

$^1$ ) Vergl. auch den folgenden Abschnitt.

$^2$ ) Rec. trav. chim. Pays-Bay 20, 121 [1901].

$^3$ ) Arch. d. Pharm. 230, 434 [1892].

0.1332 g Sbst.: 0.3167 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 65.05, H 4.69.

Gef. » 64.85, » 4.79.

Es ist in Chloroform und namentlich Alkohol schwerer löslich wie die vorbergehenden zwei Isothiuramdisulfide. Erhitzen auf 105° genügt, um eine glatte Spaltung des Körpers herbeizuführen. Das mit Wasserdämpfen gleichfalls flüchtige Benzyldisulfid erstarrt in der Vorlage und schmilzt bei 70°.

0.1151 g Sbst.: 0.2878 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S)<sub>2</sub> = C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 68.22, H 5.74.

Gef. » 68.19, » 5.52.

Genau wie bei der Methylverbindung wird die Spaltung durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff nicht modificirt. Anilin ist in der Kälte ohne Einwirkung; Schwefelwasserstoff reducirt zu dem bei 83° schmelzenden Phenylbenzyldithiourethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.S.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

## 2. Aliphatische Isothiuramdisulfide und deren Zersetzungsproducte.

Von Isothiuramdisulfiden mit aliphatischen Radicalen sind in der ersten Mittheilung drei beschrieben worden: die *S*-Dimethyl- [S.C(:NH).S.CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, die Tetramethyl-, [S.C(:N.CH<sub>3</sub>).S.CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, und die *N*-Dibenzyl-*S*-Dipropyl-Verbindung, [S.C(:N.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sub>2</sub>. Während sich diese drei Körper — wenn auch nicht mühelos — in einigermaassen reinem Zustand haben erhalten lassen, war das bei den im Folgenden beschriebenen Oxydationsproducten aliphatischer Dithiourethane, resp. den Condensationsproducten dialkylirter Thiuramdisulfide — bei den zu Gebote stehenden Mengen — leider nicht möglich. Die typische Senföf-Disulfidspaltung tritt hier nämlich in einem sehr bedeutenden Umfang ein, und da die Verbindungen flüssig sind und sich nicht in feste, wohlcharakterisirte Derivate überführen lassen, so ist man lediglich auf ein zeitraubendes, mühevolltes Fractioniren angewiesen, welches bloss bei einigermaassen beträchtlichen Mengen Ausgangsmaterial zum Ziele führen dürfte; ja selbst diese Reinigungsmethode lässt manchmal im Stich, da zuweilen selbst beim Destilliren im Vacuum ein merklicher Zerfall der Isothiuramdisulfide sich beobachten lässt. Senföle und Alkyldisulfide werden im Allgemeinen in weitaus grösserer Menge gebildet, wenn man Dithiourethane zum Ausgangspunkt nimmt, als wenn man von Thiuramdisulfiden ausgeht: wahrscheinlich hängt das damit zusammen, dass aliphatische oder garnicht am Stickstoff substituirte Dithiourethane die im vorbergehenden Abschnitt erwähnte Spaltung durch Alkali sehr leicht erleiden; durch

Oxydation des kürzlich<sup>1)</sup> dargestellten *S*-Methyldithiourethans,  $\text{NH}_2\text{CSS}\cdot\text{CH}_3$ , mit Jod in alkalischer Lösung konnte z. B. das auf dem anderen Wege zugängliche *S*-Dimethyl-Isodisulfid garnicht in nennenswerther Menge erhalten werden, während sich das massenhafte Auftreten von Rhodanwasserstoff und Methyldisulfid wahrnehmen liess: Dimethyldithiourethan,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{SCH}_3$ , liefert zwar durch Oxydation das bei  $100^\circ$  (12 mm) siedende Tetramethylisothiuramdisulfid, jedoch in einer im Verhältniss zum Ausgangsmaterial ganz ausserordentlich geringen Menge.

Der Beschreibung der drei bereits erwähnten Isodisulfide sei noch Folgendes hinzugefügt: Alle drei werden bei ihrer Bildung von zugehörigen Senfölen (resp. CNSH) und Alkyldisulfiden begleitet, welche bei der Tetramethyl- und der Dibenzyl-Dipropylverbindung sich in den beim Fractioniren erhaltenen Vorläufen vorfinden. Die Trennung geschieht am besten in der bei den aromatischen Verbindungen beschriebenen Weise. Beispielsweise liefert der bei der Benzylverbindung erhaltene Vorlauf durch Zusatz von Anilin und Wasserdampfdestillation auf der einen Seite den bei  $153^\circ$  schmelzenden *symm.*-Benzylphenylthioharnstoff, auf der anderen Propyldisulfid, welches durch einmaliges Fractioniren rein vom Sdp.  $190\text{--}194^\circ$  erhalten wird.

0.1282 g Sbst.: 0.3934 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2$ . Ber. S 42.66. Gef. S 42.15.

Beim Erwärmen im Druckrohr der einmal gebildeten Isothiuramdisulfide lässt sich die Bildung derselben Producte beobachten; ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff modificirt auch hier den Vorlauf nicht. Mit Kaliumpermanganat tritt auch in der Kälte und grosser Verdünnung eine vollständige Zerstörung der Substanz ein. Im Gegensatz zu den Isothioamiden,  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{:NR})\cdot\text{SR}$ , und Imidothiokohlensäureestern,  $\text{RS}\cdot\text{C}(\text{:NR})\cdot\text{SR}$ , mit aliphatischen Substituenten<sup>2)</sup> geht den Verbindungen die Fähigkeit zur Salzbildung ab. Mit Jodmethyl konnte beim Tetramethylkörper nach sehr langer Zeit eine Vereinigung beobachtet werden, jedoch in so minimaler Menge, dass eine nähere Untersuchung der aus der Flüssigkeit abgehenden Krystalle nicht möglich war. Das mit der *N*-Dibenzyl-*S*-Dipropyl-Verbindung isomere Product  $[\text{S}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_7]_2$  wurde ausgehend vom Urethan  $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$  darzustellen versucht. Dieser letztere noch nicht beschriebene Körper bildet sich analog den anderen von mir (l. c.) kürzlich beschriebenen Dithiourethanen, wenn man Propylamin (2 Mol.), Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und Benzylchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Er wird durch Wasser in flüssiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3381 [1902].

<sup>2)</sup> Délépine, Ann. Chim. Phys. 29, 25 [1903].

Form ausgefällt, und da er sich weder durch Ueberführen in eine feste Form, noch durch Destillation reinigen liess, wurde er in rohem Zustande direct der Oxydation unterworfen. Das scharf nach Senföl riechende Oxydationsproduct lieferte beim Destilliren aus Vacuum bis  $65^{\circ}$  ein farbloses Destillat von reinem Senföl-Geruch. Beim Rectificiren unter gewöhnlichem Druck zeigte es den Sdp.  $150-155^{\circ}$  des Propylsenföls. Unterbricht man die Destillation und lässt erkalten, so erstarrt der im Kolben zurückbleibende Inhalt vollständig; er ist beinahe stickstofffrei und zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp.  $70^{\circ}$  des Benzylidisulfids. Eine nennenswerthe Menge des Isothiuramdisulfids war also in der Reactionsmasse nicht vorhanden.

Diisopropylthiuramdisulfid,  $(.S.CS.NH.C_3H_7)_2$ , und Jodmethyl einerseits und Dimethylthiuramdisulfid,  $(.S.CS.NH.CH_3)_2$ , und Isopropyljodid andererseits liefern die zu erwartenden isomeren Isodisulfide  $[.S.C(:N.C_3H_7).S.CH_3]_2$  und  $[.S.C(:N.CH_3).S.C_3H_7]_2$ , anscheinend nur in sehr schlechter Ausbeute und ganz unreinem Zustande. Im ersteren Fall geht beim Destilliren des Rohproductes erst ein Gemenge von Methylidisulfid und Isopropylsenföl weg; destillirt man weiter im Vacuum, so geht bei  $35-50^{\circ}$  (11 mm) nahezu reines Isopropylsenföl über (bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck zeigt dasselbe den Sdp.  $134-140^{\circ}$ ), und es hinterbleibt ein sehr geringer Antheil, der bei  $90-98^{\circ}$  überdestillirt. Den Analysen zufolge stellt es vielleicht ein Gemenge von dem Isothiuramdisulfid mit etwas Senföl dar, doch war bei der geringen Menge eine Herausarbeitung des Isodisulfids nicht möglich. Im zweiten Fall wurden neben grösseren Mengen Methylsenföl und Isopropylidisulfid nur wenige Tropfen eines bei  $105^{\circ}$  (11 mm) siedenden Destillats erhalten. Das aus dem Vorlauf isolirte Isopropylidisulfid sott bei gewöhnlichem Druck bei  $175-177^{\circ}$ .

0.1113 g Sbst.: 0.3501 g  $BaSO_4$ .

$(C_3H_7S)_2$ . Ber. S 42.66. Gef. S 42.36.

Aus Diisoamylthiuramdisulfid und Jodallyl erhält man ein flüssiges Product, welches im Vacuum bei  $50-130^{\circ}$  übergeht. Der bis etwa  $110-115^{\circ}$  übergegangene Antheil zeigt neben dem Amylsenföl-Geruch noch den charakteristischen Geruch nach Knoblauch; die Behandlung mit Anilin und Wasserdampf liefert ein rein knoblauchartig riechendes flüchtiges Oel, welches im Vacuum in weiten Grenzen ( $40-80^{\circ}$ ) siedet. Nur wenige Tropfen gehen bei höherer Temperatur über. Die Fraction  $40-80^{\circ}$  ist stickstofffrei und schwefelhaltig; wird sie durch nochmaliges Fractioniren verlegt, so erweist sich der bis  $75^{\circ}$  übergehende Antheil als ein Gemenge von Allyl-Mono- und -Disulfid.

0.1273 g Sbst.: 0.2659 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>. Ber. C 49.31, H 6.86.

(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. » » 63.16, » 8.77.

Gef. » 56.96, » 8.08,

der höher siedende Theil als wesentlich reines Allyldisulfid.

0.1237 g Sbst.: 0.2344 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 51.68, H 7.17.

Der bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Amylphenylthioharnstoff (Schmp. 101°) enthält freien Schwefel, sodass die Bildung des Allylmonosulfids sich auf eine Zersetzung des primär entstandenen Disulfids zurückführen lässt. Der Antheil 115—130° des Rohöls enthält höchst wahrscheinlich das *N*-Diisoamyl-*S*-Diallylisothiuramdisulfid; dasselbe lässt sich allerdings nicht rein herausarbeiten, da es schon beim Destilliren im Vacuum zerfällt. Unterwirft man nämlich die Fraction einer nochmaligen Destillation, so geht ein Theil bereits unter 100° über, nur etwa  $\frac{3}{4}$  der ganzen Menge bei der früheren Temperatur, und ein Theil verharzt im Destillirkolben.

Ganz erfolglos war der Versuch, aus Di-Methylcyclohexylthiuramdisulfid ein Isodisulfid der hydroaromatischen Reihe rein darzustellen. Mit Aethyljodid findet in alkalischer Lösung eine sehr schnelle Condensation statt, die zu einem schweren Oel führt. Dasselbe liefert beim Destilliren im Vacuum als Vorlauf (bei 40°) Aethyldisulfid, über 100° das bereits früher<sup>1)</sup> erhaltene Methylcyclohexylsenföl, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>.N:CS, welches durch Siedepunkt, Analyse und Bildung des Phenylsulfobarnstoffs identificirt werden konnte, und schliesslich einen nicht destillirbaren, harzigen Rückstand.

Die glatte Einführung von Säureesterresten, wie z. B. —CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in das Molekül der Thiuramdisulfide gelingt ebenso wenig glatt, wie die von sauerstofffreien Halogenalkylen. Wird Dimethylthiuramdisulfid in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Bromessigester zusammengebracht, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald purpurroth und scheidet Bromnatrium, gemengt mit einer kleinen Menge eines prachtvoll roth gefärbten, organischen Körpers, ab. Wird aus dem Filtrat der grössere Theil des Alkohols abdestillirt (wobei Methylsenföl mit übergeht), so liefert der Rückstand auf Zusatz von Wasser ein Oel, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt wird. Bei 12 mm erhält man zunächst eine bei 97° constant siedende, wasserhelle Fraction von angenehmem Geruch, der grösste Theil geht bei 140—180° über und ein Rest verharzt. Die Fraction von 97° ergab bei der Analyse

<sup>1)</sup> J. v. Braun und K. Rumpf, diese Berichte 35, 830 [1902].

Werthe, aus denen die Natur des Körpers nicht deutlich hervorgeht<sup>1)</sup>, und auch einige mit dem Körper angestellte Reactionen haben vorläufig zu keiner Entscheidung darüber geführt. Das hochsiedende Destillat enthält nur wenig Stickstoff und besteht wohl wesentlich aus dem Dithioglykolsäureester,  $(S-CH_2.CO_2C_2H_5)_2$ , wie aus der Bildung des von Claesson<sup>2)</sup> beschriebenen Amids vom Schmp. 155° bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak hervorgeht.

Ganz unmöglich erwies es sich, wohldefinierte, chemische Verbindungen aus denjenigen flüssigen Producten herauszuarbeiten, die durch Einwirkung von Bromessigester auf Diisoamylthiuramdisulfid, ferner von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und Bromacetophenon auf Dimethyl- und Diäthyl-Thiuramdisulfid entstehen: sie stellen in weiten Grenzen siedende, übelriechende, Stickstoff und Schwefel enthaltende Oele dar.

### 3. Thiuramdisulfide und Dihalogenverbindungen.

Das allgemeine Ergebniss der hierher gehörigen Versuche ist bereits kurz geschildert worden. Trägt man in eine alkoholische Lösung von Dimethylthiuramdisulfid-Natrium Methylenjodid (1 Mol.) ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit, nach wenigen Minuten verschwindet die rothe Farbe, und es scheidet sich ein weisser Körper ab; derselbe ist in allen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w.) unlöslich und wird zur Reinigung successive mit Wasser, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Er stellt dann ein fein krystallinisches, rein weisses, geruchloses Pulver dar, welches bei 118° schmilzt. Den Analysen zu Folge kann er als das gesuchte Isodisulfid,  $\begin{matrix} S.C(:NCH_3).S \\ S.C(:NCH_3).S \end{matrix} > CH_2$ , gemengt mit einem stickstoffärmeren (resp. stickstofffreien) und schwefelreicheren Körper betrachtet werden; diese Beimengung wird vielleicht von einem Disulfid,  $\begin{matrix} S \\ S \end{matrix} > CH_2$  [resp.  $\left( \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} > CH_2 \right)_x$ ], oder dem daraus durch Abspaltung von Schwefel entstandenen, in allen Lösungsmitteln gleichfalls unlöslichen, polymeren Thioformaldehyd  $(CH_2S)_x$  gebildet.

0.1167 g Sbst.: 0.1013 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.1098 g Sbst.: 0.4918 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1161 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 752 mm)

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 26.78, H 3.57, N 12.51, S 57.14.

Gef. » 23.67, » 3.2, » 10.57, » 61.51.

<sup>1)</sup> [ $S.C.NCH_3.S.CH_2.CO_2C_2H_5$ ].

Ber. C 37.50, H 5.22, N 7.29, S 33.33.

Gef. » 40.49, » 7.62, » 10.62, » 26.5.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 411 [1881].

Zum Unterschied von den offenen Isothiuramdisulfiden ist das Product beständiger Natur: von Säuren und Alkalien wird es kaum angegriffen; Oxydations- und Reductions-Mittel wirken nicht ein. Eine Zersetzung, die aber noch nicht näher verfolgt worden ist, findet beim Erwärmen über den Schmelzpunkt statt.

Aethylenchlorid,  $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , und Benzalchlorid,  $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , wirken auf Thiuramdisulfide in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur so langsam ein, dass sich der Condensationsvorgang nicht hat verfolgen lassen; die Anwendung einer höheren Temperatur ist ausgeschlossen, da hierbei, wie bekannt, eine Zersetzung des Thiuramdisulfids stattfindet.

Aethylen- und Propylen Bromid liefern, wenn man sie mit Dimethylthiuramdisulfid sowohl, als auch dessen Homologen (z. B. der Benzylverbindung) in Reaction bringt, wie es scheint, ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen: auf der einen Seite scheiden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit amorphe, weisse Körper ab, die beim Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol eine gummiartige Consistenz annehmen, auf der anderen werden aus der alkoholischen Lauge durch Wasser dunkel gefärbte Oele gefällt, die sich nicht destilliren lassen und einen höchst widerwärtigen Geruch besitzen. Die einen und die anderen enthalten Schwefel, Stickstoff und Halogen. Das *o*- und das *p*-Xylylenbromid reagiren mit Thiuramdisulfiden sehr glatt und — ungeachtet ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol — sehr schnell. Beim Uebergiessen mit einer alkalisch-alkoholischen Lösung eines Thiuramdisulfids und Durchschütteln tritt nach einigen Augenblicken eine Entfärbung ein (zuweilen hinterbleibt eine schwache Rosafärbung), die Disulfide gehen in Lösung, es tritt Senfölggeruch auf, und es scheiden sich neben Bromnatrium die kürzlich von Kötz und Sevin<sup>1)</sup> aus den Xylylensulhydraten erhaltenen, in Alkohol schwer löslichen Xylylendisulfide ab; nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man die *p*-Verbindung rein vom Schmp. 164°, die *o*-Verbindung wurde, wie bei den Versuchen der genannten Autoren, nur als Oel erhalten. Die Ausbeuten sind, namentlich bei der *p*-Verbindung, sehr gut.

#### 4. Thiuramdisulfide und Säurechloride.

Die Darstellung der bis jetzt nur auf umständlichem Wege (durch Oxydation der Thiolsäuren,  $\text{HS}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ ) zugänglichen und daher nur in vereinzelten Fällen (bei der Essigsäure und der Benzoësäure) bekannten Säuredisulfide geschieht mit Hilfe der Thiuramdisulfide mit recht guten Ausbeuten, da die durch Condensation mit Säurechloriden

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 518 [1901].

primär wohl entstehenden Körper,  $[\text{S.C}(\text{:NR}).\text{S.NO.R}]_2$ , scheinbar sehr vollständig zerfallen.

Nur ist in denjenigen Fällen, wo Säurechloride besonders leicht und schnell durch Alkohol zersetzt werden, die bisher beschriebene Condensationsmethode dahin zu modificiren, dass man die Alkalisalze der Thiuramdisulfide aus der alkoholischen Lösung mit Aether ausfällt und mit einer ätherischen Lösung des Säurechlorids in Umsetzung bringt.

Fügt man Benzoylchlorid in einer Lösung von Dimethyl- oder Diäthyl-Thiuramdisulfid in alkoholischem Alkali, so findet momentane Entfärbung, Abscheidung von Kochsalz und Auftreten von Senfölggeruch statt. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser lässt sich Benzoyldisulfid in ausgezeichneter Ausbeute ausfällen. Durch Waschen mit Wasser, verdünnter Natriumcarbonatlösung und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt es sich rein vom Schmp.  $133^{\circ}$  erhalten.

0.1191 g Sbst.: 0.2059 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.S})_2$ . Ber. S 23.36. Gef. S 23.75.

Zimmtsäurechlorid verhält sich analog; es wird aber von Alkohol schneller wie Benzoylchlorid angegriffen und liefert daher bei Anwendung der vorstehenden Methode viel Zimmtsäureester. Glatt erhält man aber das Zimmtsäuredisulfid, wenn man es in ätherischer Lösung mit Dimethylthiuramdisulfidnatrium einige Zeit schüttelt, vom Kochsalz filtrirt, und den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstand aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

0.0948 g Sbst.: 0.2308 g  $\text{CO}_2$ , 0.0379 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO.S})_2$ . Ber. C 66.25, H 4.29.

Gef. » 66.40, » 4.44.

Die Verbindung schmilzt bei  $139^{\circ}$  und zeigt die Eigenschaft des Benzoyldisulfids, sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt roth zu färben, nur ist die Färbung weniger intensiv. Beim Kochen mit Alkali findet leicht Zersetzung statt; säuert man an, so wird freier Schwefel abgeschieden, und es entweicht Schwefelwasserstoff.

Von aliphatischen Säurechloriden wurde das Valerylchlorid untersucht. Der Körper wird durch Alkohol so leicht verändert, dass selbst die dem ausgefallenen Thiuramdisulfidsalz anhaftenden kleinen Mengen Alkohol genügen, um eine partielle Zersetzung herbeizuführen. Das, wie im vorhergehenden Fall, dargestellte Disulfid stellt ein weisses, bei ca.  $90^{\circ}$  schmelzendes Krystallpulver dar, es hält aber kleine Mengen Valeriansäureester zurück, und gab bei der Analyse keine ganz scharfen Zahlen. Es soll demnächst im Zusammenhang mit anderen Säuredisulfiden in einer besonderen Mittheilung näher beschrieben werden.

## 5. Thiuramdisulfide und Carbaminchloride.

Ebenso glatt wie die Chloride der Carbonsäuren, reagiren auch die Chloride der Carbaminsäuren mit Thiuramdisulfiden. Die Reaction führt hier zur Bildung der Carbamindisulfide,  $(R_2N.CO.S)_2$ , von denen bislang noch keine Vertreter bekannt waren.

Diphenylcarbaminchlorid,  $(C_6H_5)_2N.COCl$ , scheidet, wenn man seine (zur Erhöhung der Löslichkeit mit etwas Aether versetzte) alkoholische Lösung zur alkalischen Lösung des Dimethylthiuramdisulfids setzt, momentan unter Entfärbung Kochsalz ab, und die stark nach Methylsenföl riechende Flüssigkeit setzt beim Verdunsten das Tetraphenylcarbamin-disulfid,  $((C_6H_5)_2N.CO.S)_2$ , in Form weisser Krystalle ab. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmilzt die Verbindung bei 195—196°.

0.1336 g Sbst.: 7.7 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{26}H_{20}O_2S_2N_2$ . Ber. N 6.14. Gef. N 6.29.

Der Körper löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol; von Alkalien und Säuren wird er — genau so wie die tetraalkylirten Thiuramdisulfide — nur schwer angegriffen.

Von anderen Carbaminchloriden wurden vorläufig noch das Dibenzyl- und das Dipropyl-Carbaminchlorid untersucht. Die letztere Verbindung erhält man gleich der dimethylirten und der diäthylirten<sup>1)</sup> durch Destillation von trockenem Dipropylaminchlorhydrat im Phosgenstrom. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit dar vom Sdp. 100—104° bei 12 mm.

0.1443 g Sbst.: 0.1220 g Cl.

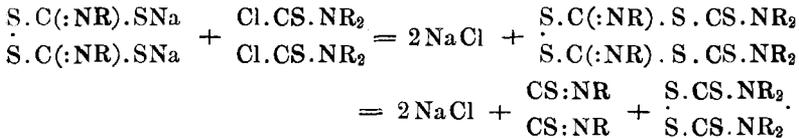
$(C_3H_7)_2N.COCl$ . Ber. Cl 21.40. Gef. Cl 20.94.

Bei längerem Stehen scheidet sie, analog den niederen Homologen, allmählich salzsaures Dipropylamin ab. Beide Carbaminchloride reagiren mit Thiuramdisulfiden, analog der diphenylirten Verbindung; die Reactionsproducte scheiden sich aber (die Versuche wurden allerdings zu einer warmen Jahreszeit ausgeführt) nicht in fester, krystallisirter, sondern in flüssiger Form ab. Diese Thatsache ist insofern interessant, als auch in der Reihe der Thiuramdisulfide,  $[-S.CS.NR_2]_2$ , die Schmelzpunkte mit zunehmender Grösse der aliphatischen Reste R sinken: die Propylverbindung zeigt den niedrigen Schmelzpunkt von 50°, die Benzylverbindung konnte bei neuerdings angestellten Versuchen auch nicht in fester Form erhalten werden.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Sauer, Ann. d. Chem. 299, 85 [1897].

## 6. Thiuramdisulfide und Thiocarbaminchloride.

Analog den Carbaminchloriden führt die Einwirkung von Thiocarbaminchloriden,  $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{NR}_2$ , auf dialkylierte Thiuramdisulfide zu tetraalkylierten Thiuramdisulfiden:



Die Reaction wird aber bei der leichten Zersetzlichkeit der Thiocarbaminchloride zweckmässiger in ätherischer Lösung, wie bei den Carbonsäurechloriden, ausgeführt. Auch die Darstellung der Thiocarbaminchloride lässt sich bequem durch Einwirkung von secundären Aminen (2 Mol.) auf Thiophosgen (1 Mol.) in ganz trockner, ätherischer Lösung, Absaugen von salzsaurem Amin, und Eindunsten der Lösung im Vacuum, bewerkstelligen — eine Methode, welche neuerdings auch von dem Entdecker der Thiocarbaminchloride — Hrn. Prof. Billeter<sup>1)</sup>, wie er die Freundlichkeit hatte, mir mitzuthellen, dem alten Chloroformverfahren vorgezogen wird.

Bringt man Methyl-Phenyl- oder Aethyl-Phenyl-Thiocarbaminchlorid mit dem Natriumsalz eines dialkylierten Thiuramdisulfids in Aether zusammen, so findet beim Schütteln Kochsalzbildung statt, und wenn man nach einiger Zeit verdunstet, den Rückstand mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht, so bleiben die in kaltem Alkohol schwer löslichen, tetraalkylierten Thiuramdisulfide,  $(-\text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $(-\text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man sie rein vom Schmp. 198° resp. 170°. Durch Cyankali (vergl. die folgende Abhandlung) gehen sie in die gelb gefärbten Thiurammonosulfide vom Schmp. 150° resp. 115° über<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1629 [1887].

<sup>2)</sup> Die Ausbeuten an den Thiuramdisulfiden sind in beiden Fällen nicht sehr gross; der Grund dürfte wohl in der Selbstzersetzung der so leicht veränderlichen Thiocarbaminchloride zu suchen sein.