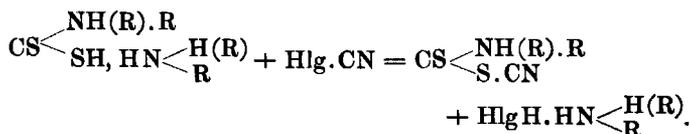


392. J. v. Braun und F. Stechele: Ueber Thiuramsulfide
und die Einwirkung von cyanwasserstoffsauren Salzen
auf Disulfide.

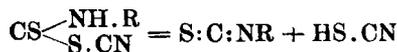
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

Zur Auffindung der im Folgenden beschriebenen Klasse von schwefelhaltigen Verbindungen und einer neuen, charakteristischen Reaction der Blausäure wurden wir durch die kürzlich von dem Einen von uns¹⁾ mitgetheilte Untersuchung der Dithiourethane geführt. Die Leichtigkeit, mit welcher einfach und zweifach am Stickstoff substituirt dithiocarbaminsaure Salze durch Condensation mit Halogenalkylen geschwefelte Urethane liefern, legte den Wunsch nahe, den gleichen Condensationsvorgang auch für Halogencyanverbindungen durchzuführen und so zu Körpern zu gelangen, die in Folge der gleichzeitigen Anwesenheit des Thiourethan- und des Rhodan-Complexes ein gewisses Interesse beanspruchen durften:



Versuche, welche zuerst mit Salzen der einfach substituirt Dithiocarbaminsäuren und Brom- oder Jod-Cyan angestellt wurden, schienen anfangs die Richtigkeit unserer durch die obige Gleichung ausgedrückten Voraussetzung zu bestätigen: Rhodanverbindungen CN.S.CS.NH.R konnten zwar weder bei der Methyl- noch bei der Aethyl-Verbindung isolirt werden, wohl aber liess sich neben bromwasserstoffsaurer (resp. jodwasserstoffsaurer) Amin Senföl und Rhodanwasserstoff nachweisen, sodass es nahe lag, einen Zerfall der erwarteten Verbindungen:



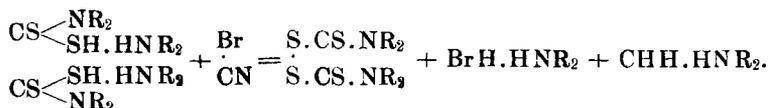
in voller Analogie zu dem a. a. O. ausführlich beschriebenen Zerfall der monoalkylirten Dithiourethane anzunehmen. Dass diese Annahme jedoch irrig war, zeigten bald darauf die mit disubstituirt Dithiocarbamatens angestellten Versuche. Trägt man in die alkoholische Lösung eines solchen Salzes Bromcyan (oder Jodcyan) (1 Mol.) in Alkohol gelöst ein, so findet momentan die Bildung von tetraalkylirten

¹⁾ Diese Berichte 35, 3368 [1902].

Thiuramdisulfiden statt, während die Lösung einen schwachen cyan- und blausäure-artigen Geruch annimmt; aus dem dimethylirten Dithiocarbamat erfolgt beispielsweise quantitativ die Bildung des in Alkohol schwer löslichen tetramethylirten Disulfids $[(CH_3)_2N.CS.S.]_2$ vom Schmp 146^o. Indessen sind die Thiuramdisulfide, die man hierbei erhält, niemals ganz rein; sie besitzen — namentlich nach längerem Verweilen in der Reactionsflüssigkeit — einen gelben Farbenton, und auch die alkoholische, von den Disulfiden filtrirte Lösung zeigt eine deutliche Gelbfärbung. Die Bildung von Thiuramdisulfiden ist ein Oxydationsvorgang und kann unter Mithilfe des Halogenocyans — a priori betrachtet — in zweierlei Weisen stattfinden.

1. Indem sich 2 Mol. Halogencyan in 1 Mol Halogen und 1 Mol. Cyan spalten (z. B. $2 BrCN = Br_2 + CN_2$) und das Halogen in der üblichen Weise auf die Sulphydrylgruppen des Dithiocarbamats oxydirend wirkt.

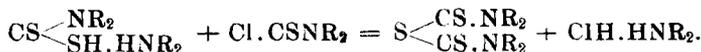
2. Indem das Halogencyan direct die Rolle eines Moleküls Halogen übernimmt, ein Verhalten, welches zwar bis jetzt noch nicht direct beobachtet worden ist, aber durchaus plausibel erscheint:



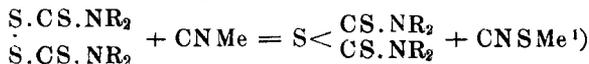
Als nun, um eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten herbeizuführen, die Einwirkung von $\frac{1}{2}$ Mol. Halogencyan auf dithiocarbaminsaure Salze untersucht wurde, ergab sich ein völlig unerwartetes und auf den ersten Blick unverständliches Resultat: die auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Halogencyan sich stark erwärmenden Lösungen von dithiocarbaminsauren Salzen färben sich intensiv gelb, es findet gar keine Bildung der Thiuramdisulfide statt, sondern es scheiden sich beim Abkühlen, ev. auf Zusatz von kaltem Wasser, schön krystallisirende, intensiv gelb gefärbte Körper ab. Wie die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, kommt diesen Körpern die durch die allgemeine Formel $S_3C_2(NR_2)_2$ ausgedrückte Zusammensetzung zu. Versuche zur Aufklärung der Constitution und des Bildungsvorgangs dieser Verbindungen waren es, die zur Auffindung einer eigenthümlichen Reaction der Blausäure führten.

Was zunächst die Constitution der neuen Verbindungen anbelangt, so war für sie von Anfang an, wenn man eine gegenseitige Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome als sehr wenig wahrscheinlich ausser Acht liess, eigentlich nur die Formel $S(CS.NR_2)_2$ von Thiurammonosulfiden in Betracht zu ziehen; und in der That gelang es leicht, diese Formel auf synthetischem Wege zu beweisen; dieselben Verbin-

dungen entstehen nämlich bei einer in ihrem Verlauf vollkommen durchsichtigen Reaction, bei der Einwirkung von dithiocarbaminsauren Salzen auf Thiocarbaminchloride:



Ueber ihre Entstehung unter dem Einfluss des Halogenocyans gab ein aufmerksames Verfolgen der Reaction bei niedriger Temperatur Aufschluss: vereinigt man alkoholische Lösungen des Dithiocarbamats und des (im Verhältniss eines halben Moleküles angewandten) Bromcyans oder Jodcyans unter sehr guter Kühlung, so entsteht (genau wie bei Anwendung eines ganzen Mol.-Gewichts Halogencyan) lediglich das dem Dithiocarbamat entsprechende Disulfid. Die alkoholische Flüssigkeit enthält halogenwasserstoffsäures und cyanwasserstoffsäures Amin. Lässt man aber das Disulfid in Berührung mit der Flüssigkeit, so erfolgt — langsam in der Kälte, bedeutend schneller bei Zimmertemperatur, sehr schnell beim Erwärmen — eine Veränderung: die Lösung färbt sich gelb, das farblose Thiuramdisulfid geht in das tiefgelbe Monosulfid über. Daraus ergibt sich der Schluss, dass die der zweiten Reactionsphase entsprechende Bildung des schwefelärmeren Körpers aus dem Disulfid nothwendig durch das in der Flüssigkeit enthaltene cyanwasserstoffsäure Salz bedingt sein muss, und dieser Schluss liess sich glatt beweisen: zunächst durch den Nachweis, dass nach stattgefundener Entschwefelung die Flüssigkeit in beträchtlicher Menge rhodanwasserstoffsäures Salz enthält, und noch schlagender durch den directen Versuch: durch die Prüfung des Verhaltens tetraalkylierter Thiuramdisulfide gegen Cyankali. Dabei zeigte sich, dass die ganze Reihe dieser farblosen Substanzen schon bei kurzem Erwärmen unter Verlust eines Atoms Schwefel und gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium in die prachtvoll gelb gefärbten, schön krystallisirender Thiuramsulfide übergeht:



An die Auffindung dieser Reaction reihten sich zunächst zwei Fragen an: wie ist ihr näherer Mechanismus zu deuten, und in welchem Umfang lässt sie sich auf andere Verbindungen mit verketteten Schwefelatomen ausdehnen?

¹⁾ Dass bei der Einwirkung von 1 Molekül BrCN oder SCN auf Dithiocarbamate die Reaction wesentlich bei der Thiuramdisulfidbildung stehen bleibt, dürfte darin seinen Grund haben, dass sich wohl das überschüssige Halogencyan mit dem cyanwasserstoffsäuren Salz zum grossen Theil zu Cyan und halogenwasserstoffsäurem Salz umsetzen.

Sich eine plausible Vorstellung über die Umwandlung des Complexes $\begin{matrix} \text{S.C:S} \\ \text{S.C:S} \end{matrix}$ (1) in den Complex $\text{S} < \begin{matrix} \text{C:S} \\ \text{C:S} \end{matrix}$ (2) unter dem Einfluss der Blausäure zu bilden, ist beim Fehlen einer jeglichen Analogie nicht leicht. Sicher scheint es, dass es keines der beiden doppelt gebundenen Schwefelatome ist, welches den ersten Angriffspunkt für die Blausäure bildet (worauf sich dann durch tiefgreifende Umformungen der Atomcomplex (2) herausbilden würde), sondern dass sich der Angriff der Blausäure gegen die Schwefelbrücke richtet; das folgt nämlich daraus, dass auch Isothiuramdisulfide¹⁾, $[\text{S.C}(\text{NR})\text{.SR}]_2$, wie sich an einem Beispiel zeigen liess, denselben, wenn auch weniger glatten Uebergang in Monosulfide, $\text{S}[\text{C}(\text{NR})\text{.SR}]_2$, erleiden. Ob nun die Reaction (vielleicht theilweise) in einer Reduction der gegenseitigen Schwefelbindung und nachfolgenden Abspaltung von Schwefelwasserstoff besteht, ob ihr ein complicirterer Vorgang zu Grunde liegt, erscheint vorläufig noch ganz unklar.

Was die zweite Frage anbelangt, so wurden zu ihrer Beantwortung zunächst Alkyldisulfide, ferner Säuredisulfide, das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Tetraphenylcarbaminsulfid und das tetraalkylirte Isocarbaminsulfid, $[\text{S.C}(\text{N.C}_6\text{H}_5)\text{.OC}_2\text{H}_5]_2$, auf ihr Verhalten gegen Blausäure geprüft. Bei keinem dieser Disulfide liess sich ein analoges Verhalten wahrnehmen: in der Kälte wirkt Cyankali kaum ein, beim Erwärmen findet theils tiefgreifende Spaltung und Zersetzung, theils Reduction der Schwefelbindung statt. Andere Klassen von Disulfiden, namentlich die cyclischen, sollen bei späterer Gelegenheit untersucht werden.

Thiuramsulfide, die sowohl aus Thiuramdisulfiden erhältlich als auch mit Hilfe von Thiocarbaminchloriden zugänglich sind (die Einwirkung von Halogencyan auf Dithiocarbamate kommt natürlich als Darstellungsmethode für Thiuramsulfide nicht in Betracht), stellen die organischen Derivate des seit langer Zeit²⁾ bekannten Thiuramsulfids, $\text{S}(\text{CS.NH}_2)_2$, dar. Nach der ersten Methode lassen sie sich leichter und reiner erhalten, als nach der zweiten, die aber auf der anderen Seite grössere Variationen zulässt. Da man nämlich nur symmetrische Thiuramdisulfide, $[\text{S.CS.NH.R}]_2$ und $[\text{S.CS.NR}]_2$, kennt, so kann man, von ihnen ausgehend, auch nur zu symmetrischen Thiuramsulfiden gelangen. Von diesen liessen sich bloss die tetraalkylirten fassen; die dialkylirten, $\text{S}[\text{CS.NH.R}]_2$, entstehen wohl primär in analoger Weise wie die ersteren, scheinen sich aber gleich weiter in Senföl und Schwefelwasserstoff zu versetzen. Auf diese Zersetzung

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Zeise, Berz. Jahresber. 4, 98 [1825].

sind jedenfalls z. Th. die eingangs erwähnten Beobachtungen zurückzuführen. Thiocarbaminchloride können durch Condensation mit dithiocarbaminsauren Salzen ausser zu symmetrischen auch zu unsymmetrischen $S \begin{smallmatrix} \text{CS.NR}'_2 \\ \text{CS.NR}_2 \end{smallmatrix}$, ferner auch (bei Anwendung monoalkylierter Di-

thiocarbamate) zu trialkylieren Thiuramsulfiden, $S \begin{smallmatrix} \text{C:S.NHR}_1 \\ \text{C:S.NR}_2 \end{smallmatrix}$ führen;

die Letzteren konnten zwar nicht in einer zur Analyse geeigneten Form gewonnen werden, doch liess sich ihre Existenz durch weitere Alkylierung und durch Oxydation beweisen. Von »Isothiuramsulfiden«, $S[C(:NR).SR]_2$, wurde in reinem Zustande blos in geringer Menge der Körper $S[C(:N.C_6H_5).S.CH_3]_2$, erhalten. Die Verbindung bietet ein besonderes Interesse deshalb, weil sie ganz farblos ist, während die normalen Verbindungen sich durch die erwähnte, prachtvoll gelbe Färbung auszeichnen. Hier dürfte vielleicht der schwefelreiche Complex,

$S \begin{smallmatrix} \text{C:S} \\ \text{C:S} \end{smallmatrix}$, oder genauer die zu einander benachbart stehenden Gruppen

.C:S. (wie aus dem Vergleich mit den gleichfalls gelb gefärbten Thiocarbaminoxyden, $O(CS.NR_2)_2$ ¹⁾, und Dithiobiureten, $R.N[CS.NR_2]_2$ ²⁾, von Billeter hervorgeht) als Träger der Färbung zu betrachten

S.

sein, die in dem Complex, $S \begin{smallmatrix} \text{C:N} \\ \text{C:N} \end{smallmatrix}$, des Isokörpers zum Verschwinden

S.

kommen. Eine Mittelstellung zwischen den beiden Gruppierungen nimmt

der Complex, $S \begin{smallmatrix} \text{C:N} \\ \text{C:S} \end{smallmatrix}$, ein, welcher zuweilen auch einen lebhaften

Farbenton zu bedingen scheint: so in dem kürzlich von Tschugaeff³⁾ beschriebenen Imidoxanthiden, $RO.CS.S.C(:NR).R$, und in dem weiter zu erwähnenden Einwirkungsproduct von *p*-Nitrobenzylchlorid auf die Verbindung, $C_6H_5.N(CH_3).CS.S.CS.NH.CH_3$, dem höchstwahrscheinlich die Constitution, $C_6H_5.N(CH_3).CS.S.C(:N.CH_3).S.C_7H_6NO_2$, zukommt; hingegen sind — und diese Ausnahme erscheint mir recht bemerkenswerth — die gleichfalls von Billeter dargestellten Isodithiobiurete⁴⁾, $R_2N.CS.S.C(:NR).NR_2$, fast ganz farblos.

In chemischer Beziehung sind die Thiuramsulfide neutrale Verbindungen, die sich in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösen (zum Unterschied von der Mehrzahl der entsprechenden, in Alkohol schwer

¹⁾ Diese Berichte 20, 1629 [1887].

²⁾ Diese Berichte 21, 102 [1888]; 26, 1681 [1893].

³⁾ Diese Berichte 35, 2470 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 1681 [1893].

löslichen Thiuramdisulfide), und sich aus verdünntem Alkohol sehr schön krystallisirt erhalten lassen. Ihre Schmelzpunkte liegen tiefer als die der zugehörigen Disulfide und fallen auch mit zunehmender Grösse der Alkylreste. Gegen Säuren sind sie sehr widerstandsfähig, durch Alkalien werden sie leichter versetzt. Sehr lebhaft reagieren sie mit wasserfreien, primären Aminen: die Reaction, die, wie es scheint, in mehreren Phasen verläuft, und über die demnächst im Zusammenhang mit der Einwirkung von Aminen auf Thiuramdisulfide berichtet werden soll, führt in letzter Instanz zu dialkylirtem Sulfoharnstoff, welcher die Radicale des einwirkenden Amins enthält:



Experimentelles.

Die zu den Versuchen nöthigen Thiuramdisulfide wurden nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren, die Thiocarbaminchloride aus secundären Aminen und Thiophosgen in ätherischer Lösung (vergl. die vorhergehende Abhandlung) dargestellt. Dimethyl- und Diäthyl-Thiuramdisulfid erleiden schon beim schwachen Erwärmen mit Cyankalium unter vorübergehender Gelbfärbung der Lösung eine vollständige Zersetzung. Es entwickelt sich Senföl, Schwefelwasserstoff und in der Lösung lässt sich Rhodanwasserstoff nachweisen. Auch bei der Einwirkung von Bromcyan auf methyl- resp. äthyl-dithiocarbaminsaures Methyl- und Aethyl-Amin waren keine anderen Producte zu fassen.

Tetramethylthiuramdisulfid [$\text{S.CS.N}(\text{CH}_3)_2$]₂, welches in Alkohol ausserordentlich schwer löslich ist, geht schon bei kurzem Erwärmen mit wässrig-alkoholischem Cyankalium in Lösung und aus der gelb (bei grösseren Concentrationen gelbroth bis roth) gefärbten Lösung lässt sich das schwefelärmere Monosulfid in fast theoretischer Ausbeute, $\text{S}[\text{CS.N}(\text{CH}_3)_2]$, isoliren. Ganz identisch damit erweist sich das Product, welches man durch Einwirkung von Brom oder Jod-Cyan auf dimethyldithiocarbaminsaures Dimethylamin in der bereits geschilderten Weise erhält. Nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol zeigt der Körper den Schmp. 104° (das Disulfid schmilzt bei 146°); er löst sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform und warmem Aether, schwer in kaltem.

0.1153 g Sbst.: 0.1446 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 0.3930 g BaSO₄. — 0.1271 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 745 mm).

Ber. C 34.61, H 5.76, N 13.46, S 46.15.

Gef. » 34.20, » 5.22, » 13.43, » 45.98.

¹⁾ Diese Berichte 35, 817 [1902].

Das Molekulargewicht wurde in Chloroform nach Landsberger bestimmt.

I. 11.8 g Chloroform.	0.6455 g Sbst.	0.990 Temperatur-Erhöhung.
II. 14.1 g	» 0.4788 g	» 0.630 » »

Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. I. 201, II. 198.

Man erhält das Tetramethylthiuramsulfid auch, wenn man in eine alkoholische Lösung von dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin Dimethylthiocarbaminchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CSCl}$, einträgt und unter Kühlung kurze Zeit schüttelt. Nur ist das so entstehende Product — und dasselbe gilt auch für die übrigen auf gleichem Wege entstehenden Thiuramsulfide — weniger rein und muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden; vermuthlich haften in diesem Falle den Thiuramsulfiden kleine Mengen von Oxyden, $\text{O}[\text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{R}_2]_2$, an, welche nach Billeter (l. c.) aus den Thiocarbaminchloriden leicht durch Einwirkung des Alkohols entstehen¹⁾. Das Tetramethylthiuramdisulfid ist gegen verdünnte Säuren beim Erwärmen sehr beständig; auch von concentrirten wird es nur langsam angegriffen. Alkalien zersetzen es leichter unter Dimethylaminbildung. Während wässrige und alkoholische Ammoniak-, Hydroxylamin- und Methylamin-Lösungen ohne Einwirkung sind, tritt beim Kochen mit freien, primären Aminen eine sehr energische Reaction ein. Erwärmt man den Körper beispielweise mit Benzylamin, so findet stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung statt, und die nach einigen Minuten abgekühlte Reactionsmasse hinterlässt nach dem Aussieben mit Salzsäure den bei 146° schmelzenden Dibenzylthioharnstoff.

Dipiperidylthiuramsulfid, $\text{S} \cdot (\text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10})_2$, erhält man rein, wenn man die durch Kochen des Dipiperidylthiuramdisulfids mit Cyankali resultirende gelbgrüne Lösung mit Wasser fällt, den ausfallenden grünen Niederschlag mit verdünntem Alkohol wäscht und das zurückbleibende, gelbe Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 120° (das Disulfid bei 130°), ähnelt in seinem Verhalten der Methylverbindung und bildet sich gleichfalls aus piperidylthiocarbaminsaurem Salz und Bromcyan.

0.1084 g Sbst.: 0.1971 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 11.2 ccm N (25° , 745 mm).

Ber. C 49.31, H 8.22, N 9.72.

Gef. » 49.50, » 7.81, » 9.84.

Dimethyldiphenylthiuramsulfid, $\text{S}[\text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$, entsteht glatt aus dem Disulfid (vom Schmp. 198°) und schmilzt bei $150 - 151^\circ$. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Tetramethylverbindung.

¹⁾ Diese Oxyde entstehen nebenbei bemerkt auch beim Stehen der Thiocarbaminchloride an feuchter Luft.

0.1055 g Sbst.: 8.3 ccm N (25°, 745 mm).

Ber. N 8.43. Gef. N 8.58

Es bildet sich ferner auch durch Einwirkung von Methylphenylthiocarbaminchlorid, $C_6H_5(CH_3)N.CS.Cl$, auf das Salz $SC[N(CH_3).C_6H_5].S.NH_4$, welches man nach Délepine¹⁾ aus Methylanilin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Ammoniak darstellen kann. Man überschichtet das Dithiocarbamat mit Alkohol, setzt das Chlorid zu und schüttelt in der Kälte. Das dithiocarbaminsaure Salz verschwindet bald und es scheidet sich an dessen Stelle ein Gemenge von Chlorammonium und dem Thiuramsulfid ab. Durch Waschen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Letzteres in reinem Zustande.

Das Aethylphenylthiuramdisulfid (Schmp. 170°) liefert in analoger Weise wie die Methylverbindung in ausgezeichneter Ausbeute das zugehörige Monosulfid $S[CS.N(C_2H_5).C_6H_5]_2$ vom Schmp. 115°.

0.1012 g Sbst.: 6.9 ccm N (26°, 739 mm).

Ber. N 7.7. Gef. N 7.4.

Die Methylphenyl- und die Aethylphenyl-Verbindung ähneln in ihrem Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Amine dem Tetramethylkörper. Beim Kochen mit secundären Aminen, wie Diäthylamin und Methylanilin, bleiben sie unverändert. Mit Anilin gekocht, lieferte die Methylphenylverbindung unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung den Diphenylsulfoharnstoff vom Schmp. 151°.

0.1031 g Sbst.: 10.9 ccm N (16°, 746 mm).

$(C_6H_5.NH)_2CS$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.09.

Analog dem Dimethylthiocarbaminchlorid condensirt sich das Aethylphenylthiocarbaminchlorid, $C_6H_5(C_2H_5)N.CS.Cl$, mit dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin. Das Reactionsproduct — das unsymm. Dimethyl-Aethylphenylthiuramsulfid, $(CH_3)_2N.CS.S.CS.N(C_2H_5).C_6H_5$, schmilzt bei 95° und ähnelt in Aussehen und Eigenschaften den übrigen Sulfiden.

0.1052 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{12}H_{16}N_2S_3$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.68.

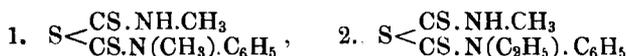
In Anbetracht des Sinkens der Schmelzpunkte mit zunehmender Grösse der Alkylreste in Thiuramdisulfiden sprach der Eine von uns kürzlich²⁾ die Vermuthung aus, dass man unter den Derivaten hochmolekularer secundärer Basen möglicher Weise auf solche stossen wird, die sich nur in flüssigem Zustand erhalten lassen. Das trifft, wie hier eingeschaltet werden möge, in der That zu: Thiuramdisulfide, die

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 27, 807 [1902].

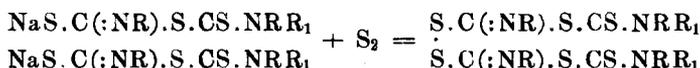
²⁾ Diese Berichte 35, 820 [1902].

sich beispielweise vom Coniin, ferner von dem bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Pulegon neben Methylcyclohexylamin entstehenden Dimethylcyclohexylamin, $\text{HN}(\text{C}_7\text{H}_{13})_2$ ¹⁾, ableiten, konnten nur in flüssiger Form dargestellt werden. Bei Thiurammonosulfiden, welche durchgehends niedriger, wie die zugehörigen Disulfide schmelzen, wird die Grenze des festen Zustandes schon eher erreicht. So liefert Tetrapropylthiuramdisulfid vom Schmp. 50° bei der Behandlung mit Cyankalium neben Rhodankalium ein Oel, welches auch in Eis nicht fest wird und wohl ohne Zweifel das Sulfid $\text{S} \cdot [\text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ darstellt.

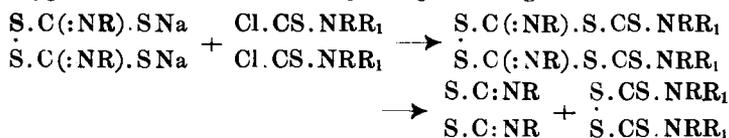
Lässt man auf methylthiocarbaminsaures Methylamin Methylphenyl- und Aethylphenyl-Thiocarbaminchlorid unter den bereits erwähnten Bedingungen einwirken, so erhält man gelbe Lösungen, welche chlorwasserstoffsäures Amin enthalten, aus denen sich aber durch Wasser bloss zähflüssige, gelb gefärbte Oele ausfällen lassen. Ob die, wie aus dem Weiteren hervorgeht, in diesen Oelen vorliegenden Verbindungen



an und für sich flüssig sind oder durch Verunreinigungen am Krystallisiren verhindert werden, liess sich nicht feststellen. Ueber ihre Natur geben folgende Versuche Aufschluss: Den obigen Formeln zufolge enthalten sie den in den Thioamiden, $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, Thiourethanen $\text{RS} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, dialkylirten Thiuramdisulfiden, $[-\text{S}-\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}]_2$, eingehend untersuchten Complex $-\text{CS} \cdot \text{NH}-$, müssen also befähigt sein, Salze mit der Gruppierung $-\text{C}(\text{S} \cdot \text{Me}) : \text{N}-$ zu bilden und weiterhin in Form dieser Salze sich einerseits oxydiren, andererseits alkyliren zu lassen. Bei der Oxydation ist unter Verknüpfung der Schwefelatome



die Bildung derjenigen dem Typus der Isothiuramdisulfide angehörenden Verbindungen zu erwarten, die primär wohl auch, wie im Abschnitt 6 der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, aus Thiuramdisulfidsalzen und Thiocarbaminchloriden entstehen und dann der typischen Isothiuramdisulfidspaltung unterliegen:



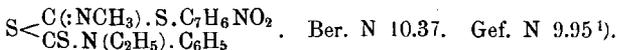
¹⁾ Th. am Ende, Dissertation, Göttingen 1894.

Folglich ist auch bei obigen trialkylieren Thiuramsulfiden bei der Oxydation in alkalischer Lösung die Bildung von Senfölen einerseits, von tetraalkylieren Thiuramdisulfiden mit den Alkylgruppen der angewandten Thiocarbaminchloride andererseits zu erwarten. Mit dieser Voraussetzung stimmten die Versuche ganz überraschend glatt.

Löst man die öligen Körper in der berechneten Menge (1 Mol.) alkoholischem Alkali (es resultiren hierbei gelbrothe Lösungen) und setzt Jod zu, so findet eine momentane Entfärbung statt, und es macht sich deutlicher Senfölggeruch bemerkbar. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen erhält man in beiden Fällen einen etwas schmierigen Rückstand, aus dem sich durch Waschen mit Alkohol Methylphenyl- resp. Aethylphenyl-Thiuramdisulfid (Schmp. 198° resp. 170°) isoliren lassen. Durch Cyankalium erhält man daraus wiederum die entsprechenden, bei 150° und 186° schmelzenden gelben Monosulfide.

Von den Alkylierungsproducten wurde bis jetzt der aus der Aethylverbindung 2 und dem *p*-Nitrobenzylchlorid entstehende Körper näher untersucht. Er bildet sich, wenn man der mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösung des trialkylieren Thiuramsulfids (1 Mol. Gew.) 1 Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzylchlorid zufügt; die Flüssigkeit färbt sich roth, und das Chlorid geht allmählich in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines gelbroth gefärbten Körpers, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 138° schmilzt, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löst, und, wie aus dem Vorhergehenden zu schliessen ist, den Nitrobenzylrest wohl am Schwefel gebunden enthält.

0.0660 g Sbst.: 6.1 ccm N (26°, 739 mm).



Von Isothiuramdisulfiden wurden auf ihr Verhalten gegen Cyankalium die *N*-Phenyl-*S*-methyl-, $[-\text{S} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3]_2$, und die *N*-Phenyl-*S* benzyl-Verbindung, $[-\text{S} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7]_2$, untersucht. Beide reagiren lebhaft beim Erwärmen mit einer wässrig-alkoholischen Cyankaliumlösung und erleiden dabei vorwiegend eine tiefgreifende Zersetzung.

Die beim Phenylmethylisothiuramdisulfid resultirende, stark nach Methylidisulfid und Isonitril riechende Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser einen halbfesten Körper ab, aus dem sich zunächst durch

¹⁾ Thiuramsulfide, $\text{NR}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NR})\text{SR}$, werden sich möglicherweise auch aus Thiocarbaminchloriden, $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{NR}_2$, und Dithiourethanen, $\text{RS} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, in alkalischer Lösung $[\text{Na} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NR}) \cdot \text{SR}]$ erhalten lassen. Man dürfte sie vielleicht, da sie zwischen den normalen und Iso-Thiuramsulfiden in der Mitte stehen als »Semiisothiuramsulfide« bezeichnen.

Waschen mit kaltem Alkohol eine kleine Menge des in Alkohol schwer löslichen Isothiuramdisulfids entfernen lässt. Die alkoholische Lösung scheidet bei vorsichtigem Zusatz von kaltem Wasser einen festen Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 84—85° schmilzt und die Zusammensetzung des Isothiuramsulfids besitzt.

0.1152 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 7.9 ccm N (20°, 736 mm).

S[C(:N.C₆H₅).SCH₃]₂. Ber. C 57.83, H 4.82, N 8.43.

Gef. » 57.64, » 5.15, » 8.70.

Der Körper stellt in reinem Zustande weisse, glänzende Kryställchen dar, ohne eine Spur von Gelbfärbung. Die Ausbeute an dem Sulfid ist sehr gering. Durch Kochen mit Alkali wird es leicht unter Mercaptanbildung zersetzt.

Bei der Benzylverbindung liess sich unter den gleichen Bedingungen kein reines Product isoliren: die gleichfalls nach Isonitril riechende Flüssigkeit enthält nämlich u. a. das nicht flüchtige Benzylidisulfid, durch dessen Gegenwart die Herausarbeitung des möglicherweise gebildeten Phenylbenzylisothiuramsulfids ganz ausserordentlich erschwert wird.

Von den mit anderen Klassen organischer Disulfide angestellten Entschwefelungsversuchen, die, wie erwähnt, nicht zu einer Bildung der entsprechenden Monosulfide geführt haben, seien nur einige kurz angeführt.

Benzylidisulfid bleibt beim Kochen mit Cyankalium auch nach längerer Zeit zum grössten Theil unverändert; es tritt lediglich schwacher Geruch nach Benzylmercaptan auf. Benzoyl- und Zimmtsäure-Disulfid erleiden — wie dies übrigens von vornherein wahrscheinlich war — eine vollständige Zersetzung; das Tetrphenylcarbamindisulfid wird von Cyankalium auch sehr leicht bis zum Diphenylamin abgebaut; auch aus dem Phenyläthylisocarbamindisulfid, [—S.C(:N.C₆H₅).O.C₂H₅]₂, konnten keine wohldefinierten Formeln erhalten werden¹⁾.

¹⁾ Bezüglich der Darstellung dieses Carbaninisodisulfids möge bemerkt werden, dass die Ueberführung des Thiourethans, C₂H₅O.CS.NH.C₆H₅, in das Silbersalz, C₂H₅O.C(SAg):N.C₆H₅, und dessen Oxydation mit Jod nach Liebermann (Ann. d. Chem. 207, 159 [1881]) überflüssig ist, und dass man das Disulfid momentan rein und in quantitativer Ausbeute erhält, wenn man dem Urethan in alkoholischer Lösung 1 Mol. Natriumäthylat und 1 At. Jod zusetzt.