

schule in München ausgeführt. Den genannten Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

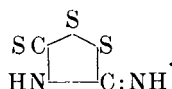
Die Arbeit wird fortgesetzt; sie soll auch auf das 3-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und die beiden *p*-substituierten Amidokresole ausgedehnt werden.

München, den 17. Juli 1909.

#### 430. Arthur Rosenheim, Richard Levy und Herbert Grünbaum: Über Persulfocycansäure und Trithioallophan-säure<sup>1)</sup>.

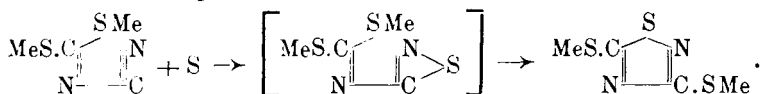
(Eingeg. am 21. Juli 1909; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

A. Hantzsch und M. Wolvekamp<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß die Reaktionen des Xanthanwasserstoffs am besten durch die folgende Konstitutionsformel erklärt werden:



Bei Einwirkung von Alkali werden hieraus unter Abspaltung von Schwefel Cyanamido-dithiocarbonate  $\begin{array}{c} \text{MeS} \\ \diagup \\ \text{C:N.C:N} \\ \diagdown \\ \text{MeS} \end{array}$  gebildet, denen frühere Autoren die Bezeichnung Dithiocyanate und eine ringförmige Konstitutionsformel zugeschrieben hatten. Die Synthese der Cyanamidodithiocarbonate durch Einwirkung von Cyanamid auf alkoholisch-alkalische Schwefelkohlenstofflösung stützte diese Strukturformel.

Erhitzt man die aus dem Xanthanwasserstoff durch Alkali gebildeten Cyanamido-dithiocarbonate in der alkalischen Lösung mit dem abgeschiedenen Schwefel längere Zeit zum Sieden, so wird der letztere wieder gelöst, und es bilden sich Persulfocyanate, deren Entstehung Hantzsch und Wolvekamp unter Annahme eines intermediären Zwischenproduktes durch folgende Formeln erklären:



Für die Persulfocycansäure wird damit die zuerst von P. Klason<sup>3)</sup> aufgestellte Strukturformel angenommen.

<sup>1)</sup> Vergl. R. Levy, Inaug.-Dissert. Berlin 1908.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **331**, 265 [1904].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 366.

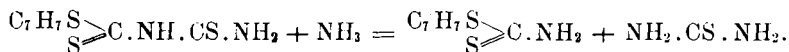
So einleuchtend diese Annahmen für den Übergang des Xanthanwasserstoffs in die isomere Persulfocyanssäure nun sind, so steht ein bündiger Beweis für die angeführten Strukturformeln noch aus. Durch die folgenden Beobachtungen scheint uns nun die von Hantzsch und Wolvekamp für den Xanthanwasserstoff aufgestellte Formel eine festere Stütze zu erhalten.

Cyanamido-dithiokohlensäureester lagern unter Einfluß von Salzsäure in wäßriger Lösung Wasser an und gehen in Carbamido-dithiokohlensäureester:  $(\text{Alk. S})_2\text{C}:\text{N}.\text{CO}.\text{NH}_2$  über. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumcyanamidodithiocarbonat erhielten Hantzsch und Wolvekamp eine gut kristallisierende, aber angeblich zersetzliche Verbindung, die sie ohne Analyse als ein dem obigen Ester analoges, durch direkte Anlagerung von Schwefelwasserstoff entstandenes Salz, das Kalium-thiocarbamido-dithiocarbonat  $(\text{K.S})_2\text{C}:\text{N}.\text{CS}.\text{NH}_2$  auffaßten.

Diese Annahme erwies sich nun als unrichtig, und es zeigte sich, daß nicht das Kaliumsalz einer zweibasischen Säure, sondern das einer einbasischen Säure vorlag, daß der Schwefelwasserstoff sich nicht einfach an das Cyanamido dithiocarbonat angelagert hatte, sondern daß zugleich eine Reduktion eingetreten war, und daß hier das Kaliumsalz der Trithioallophansäure:  $\text{K} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} \text{C}:\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entstanden war.

Die Richtigkeit dieser Folgerung konnte dadurch bewiesen werden, daß durch direkte Umsetzung einer absolut-alkoholischen Lösung dieses Kaliumsalzes mit Benzylchlorid der Trithioallophansäurebenzylester erhalten wurde, den E. Fromm <sup>1)</sup> zuerst durch Einwirkung von Phenylmethyldithiobiuret auf Benzylmercaptan dargestellt hat. Später haben dann E. Fromm und D. v. Göncz <sup>2)</sup> in ähnlicher Weise wie in vorliegender Untersuchung den Ester durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf den Cyanamido-dithiokohlensäuredibenzylester gewonnen.

Bei Behandlung des Trithioallophansäurebenzylesters mit verflüssigtem Ammoniak im Druckrohr trat bei kürzerer Einwirkung unter Bildung von Benzyl-dithiourethan und Thioharnstoff eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung ein:



Ließ man das Ammoniak längere Zeit reagieren, so bildete sich, wie schon Fromm früher bei der Einwirkung von wäßrigem Ammo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 1939 [1895].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **355**, 196 [1907].

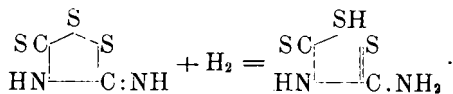
niak konstatieren konnte, im wesentlichen Dibenzyldisulfid und Ammoniumrhodanat.

Aus dem Kaliumsalz der Trithioallophansäure wurden einige Metallsalze: ein rotbraunes charakteristisches Cuprisalz, ein hellrotes Silbersalz, ein orangefarbenes Bleisalz als amorphe Fällungen erhalten und dann ferner der Methyl- und Äthylester der Säure gewonnen. Endlich konnte das Salz selbst direkt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf molekulare Mengen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelharnstoff in alkalisch-alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute synthetisch dargestellt werden.

Das trithioallophansäure Kalium ist nun, wie sich weiterhin zeigte, identisch mit dem von P. Klason <sup>1)</sup> als saures Kaliumpersulfocyanat bezeichneten Salze. Klason suchte, vom Xanthanwasserstoff ausgehend, Salze der Persulfocycansäure darzustellen, und fand, daß diese, abgesehen vom Bariumsalz, nicht krystallisierbar sind. Auch die neutralen Alkalisalze konnten nicht rein, sondern nur in »kompakten, an der Luft zerfließenden Massen« erhalten werden. Nur durch »längeres Digerieren einer alkoholischen Kaliösung mit überschüssigem Xanthanwasserstoff in der Kälte« wurde ein schön krystallisierendes Kaliumsalz erhalten, das zum Unterschied von den anderen farblosen Alkali- und Erdalkalisalzen der Persulfocycansäure tief gelb war. Klason teilt ihm die Formel  $\text{KHC}_2\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu.

Diese Verbindung ist leicht nach der Vorschrift von Klason, in besserer Ausbeute noch bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Kaliumalkoholat zu erhalten. Sie gibt, in Wasser gelöst, mit Kupfersulfat ein tief braunrotes Kupfersalz, während die wahren Persulfocyanate einen hellgrünen flockigen Niederschlag ausfällen. Sie ist in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem Kaliumtrithioallophanat.

Während also in wäßrig-alkalischer Lösung in der Wärme Xanthanwasserstoff, wie oben ausgeführt, unter intermediärer Abspaltung von Schwefel und Bildung von Cyanamido-dithiocarbonat und unter Umlagerung in Persulfocycansäure übergeht, wird in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Kälte ohne Umlagerung der Xanthanwasserstoff unter Aufspaltung des Ringes im Sinne des folgenden Schemas schwach reduziert:



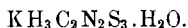
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 378.

## Experimenteller Teil.

## Trithioallophansäures Kalium.

Cyanamido-dithiokohlensaures Kalium wurde nach den Vorschriften von A. Hantzsch und M. Wolvekamp<sup>1)</sup> aus Xanthanwasserstoff und Kalilauge dargestellt. Sättigte man eine konzentrierte wäßrige Lösung dieses Salzes unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff, so schieden sich tiefgelbe, glänzende Krystalle ab, die, abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet, recht luftbeständig waren. Sie wurden aus schwach alkalischem Wasser unter Einleiten von Schwefelwasserstoff umkrystallisiert.

0.3145 g Sbst.: 0.1300 g  $K_2SO_4$ . — 0.2328 g Sbst.: 0.0986 g  $K_2SO_4$ . — 0.1140 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1443 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1560 g Sbst.: 0.0658 g  $CO_2$ , 0.0348 g  $H_2O$ . — 0.1102 g Sbst.: 0.3733 g  $BaSO_4$ .



Ber. K 13.77, H 2.40, C 11.53, N 13.46, S 46.15.

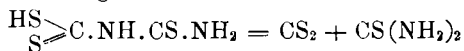
Gef. » 18.57, 18.59, » 2.48, » 11.50, » 13.50, 13.86, » 46.49.

Das Salz ist leicht in Wasser löslich; doch zersetzt sich die Lösung nach einiger Zeit unter Trübung. Durch Kupfersulfatlösung wird ein charakteristisches, amorphes, rotbraunes Kupfersalz ausgefällt.

$Cu(H_3C_2N_2S_3)_2$ . Ber. Cu 21.03, N 18.59, S 42.46.

Gef. » 20.91, » 18.45, » 42.61.

Silbernitrat gibt einen hellroten, Bleinitrat einen orangeroten amorphen Niederschlag. Durch Mineralsäuren wird aus dem Kaliumsalz die Trithioallophansäure freigemacht, die sich farblos in Äther löst, daraus jedoch teilweise zersetzt in gelblichen Nadeln sich wieder abscheidet. Die wäßrige Lösung dieser Säure gibt mit Kupfersulfat einen aus weißen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag von Cuprochlorid-Thioharnstoff,  $CuCl \cdot CS(NH_2)_2$ . Die freie Säure ist mithin nach der Gleichung



in Schwefelkohlenstoff und Thioharnstoff zerfallen.

Löst man die freie Säure unter schwacher Erwärmung in konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine gelinde Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und aus der Lösung wird durch Wasser Xanthanwasserstoff ausgefällt, der, aus Eisessig umkrystallisiert, analytisch identifiziert wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 284.

Das trithioallophansäure Kalium wurde nun in fast quantitativer Ausbeute synthetisch gewonnen, als eine konzentrierte Lösung von zwei Mol. Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit einem Mol. Thioharnstoff und einem Mol. Schwefelkohlenstoff erst unter Durchsaugen von Luft mehrere Stunden gekocht wurde, bis das Reaktionsgemisch eine tief gelbe Farbe angenommen hatte, und dann unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Das so erhaltene umkrystallisierte Salz ergab folgende Analysenwerte:

0.3395 g Sbst.: 0.1430 g  $K_2SO_4$ . — 0.5061 g Sbst.: 0.2100 g  $K_2SO_4$ . — 0.2338 g Sbst.: 28.3 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.5075 g  $BaSO_4$ .

$KH_3C_2N_2S_3 + H_2O$ . Ber. K 18.77, N 13.46, S 46.15.

Gef. » 18.91, 18.63, » 13.80, » 45.45.

Endlich wurde dieselbe Verbindung nach Angaben von P. Klason, der sie als Kaliumpersulfocyanat anspricht, durch Schütteln von reinem Xanthanwasserstoff mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte dargestellt. Aus der vom überschüssigen Xanthanwasserstoff abfiltrierten gelben Lösung schieden sich in allerdings mäßiger Ausbeute die gelben Krystalle des Salzes ab, die in Zusammensetzung und allen Reaktionen den oben beschriebenen Präparaten vollständig glichen.

#### Trithioallophansäure-benzylester.

8 g des Kaliumsalzes wurden in ca. 150 ccm absolutem Alkohol mit 6 g Benzylchlorid am Rückflußkühler gekocht, bis alles Kaliumchlorid sich abgeschieden hatte, und dann wurde die klare gelbe Lösung in kaltes Wasser eingetragen. Die ausfallende halbfeste, gelbe Masse wurde abgesaugt und mehrfach schnell aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sich der Ester in hellgelben Krystallnadeln abscheidet. Er schmilzt den Angaben von Fromm und v. Göncz entsprechend bei 144°. Läßt man den Alkohol langsam verdunsten, so entsteht eine Beimengung eines in roten Krystalldrusen sich abscheidenden Oxydationsproduktes; der reine getrocknete Ester ist jedoch durchaus luftbeständig.

0.0990 g Sbst.: 0.1622 g  $CO_2$ , 0.0394 g  $H_2O$  — 0.1501 g Sbst.: 0.2460 g  $CO_2$ , 0.0602 g  $H_2O$ . — 0.1446 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 768 mm). — 0.1442 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 766 mm). — 0.2150 g Sbst.: 0.6200 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_{10}N_2S_3$ . Ber. C 44.63, H 4.13, N 11.57, S 39.67.

Gef. » 44.68, 44.69, » 4.45, 4.48, » 11.65, 11.57, » 39.60

#### Persulfocyanäure-benzylester.

Zum Vergleiche der vorigen Verbindung mit den Derivaten der Persulfocyanäure wurde dieser bisher noch unbekannte Benzylester

nach der Methode von Hantzsch und Wolvekamp<sup>1)</sup> dargestellt. 10 g reiner Xanthanwasserstoff werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen, die Suspension mit trockenem Ammoniak gesättigt, wobei sich unter Wärmeentwicklung der zuerst ausgeschiedene Schwefel wieder löst und eine Lösung von Ammoniumpersulfocyanat entsteht. Diese wird mit der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt und nach mehrstündigem Stehen in Wasser eingetragen. Das abgeschiedene Öl wird ausgeäthert und der verbleibende Rückstand mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Weißer Blättchen vom Schmp. 52°; Formel:  $(C_7H_7)_2C_2N_2S_3$ .

0.2460 g Sbst.: 0.5233 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2235 g Sbst.: 16.10 ccm N (15°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 58.19, H 4.24, N 8.49.

Gef. » 58.01, » 4.15, » 8.35.

#### Spaltung des Trithioallophansäure-benzylesters.

Schon E. Fromm<sup>2)</sup> hat beobachtet, daß der Trithioallophansäurebenzylester durch Einwirkung wäßrigen Ammoniaks sich unter Bildung von Dibenzylsulfid und Rhodan ammonium zersetzt. Bei Anwendung von wasserfreiem Ammoniak ging diese Zersetzung in zwei Stufen vor sich. Der Ester wurde im Einschlußrohr zwei Tage lang mit einem Überschuß wasserfreien Ammoniaks behandelt. Er ging zunächst klar in Lösung; dann schied sich ein farbloses Öl aus. Nach zweitägigem Stehen wurde das Einschlußrohr geöffnet, nach dem Abdunsten des Ammoniaks der Rückstand mit Wasser behandelt und die wäßrige Lösung ausgeäthert. In der wäßrigen Lösung wurde Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid nachgewiesen; aus dem Äther schied sich eine gelblichweiße Krystallmasse ab, die nach mehrfacher Umkrystallisation aus Alkohol die Form weißer Blättchen vom Schmp. 91° annahm. Sie erwies sich als identisch mit dem zuerst von J. v. Braun<sup>3)</sup> dargestellten Benzyl-dithiourethan  $S:C \begin{cases} S C_7 H_7 \\ NH_2 \end{cases}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 52.46, H 5.00, N 7.56, S 34.97.

Gef. » 52.40, » 5.28, » 7.51, » 34.64.

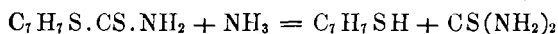
Die Zersetzung des Trithioallophansäureesters war also in erster Stufe nach der Gleichung:

$C_7H_7S.CS.NH.CS.NH_2 + NH_3 = C_7H_7S.CS.NH_2 + (NH_2)_2CS$   
verlaufen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **331**, 292.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 1939 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 3318 [1902].

Blieb das Einschlußrohr mit dem Reaktionsgemisch des Esters und Ammoniaks etwa zwei Wochen stehen, so schieden sich aus dem anfangs gebildeten Öl allmählich lange, weiße Krystallnadeln ab, die aus reinem Dibenzylsulfid (Schmp. 71°) bestanden, und der Rückstand enthielt nach dem Abdunsten des Ammoniaks daneben nur noch Thioharnstoff bezw. Ammoniumrhodamid. In zweiter Stufe war also das primär gebildete Benzylthiourethan durch Ammoniak in Thioharnstoff und Dibenzylsulfid gespalten worden. Wodurch hier die Bildung des Disulfides an Stelle des nach der Gleichung



zu erwartenden Benzylmercaptans verursacht wird, konnte nicht ermittelt werden. Doch sei darauf hingewiesen, daß in neuerer Zeit gerade bei der Bildung von Disulfiden mehrfach derartige, noch nicht vollständig aufgeklärte Oxydationserscheinungen beobachtet sind <sup>1)</sup>.

#### Trithioallophansäure-methylester.

Durch Zusatz molekularer Mengen von Methyljodid zur alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes, Eintragen in Wasser und Umkrystallisation des abgeschiedenen Esters aus Alkohol wurde die Verbindung in gelblichweißen Krystallblättchen erhalten. Schmp. 164°.

0.1116 g Sbst.: 0.0895 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.0989 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1255 g Sbst.: 0.5320 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 21.69, H 3.60, N 16.87, S 57.84.  
Gef. » 21.87, » 3.51, » 17.10, » 58.21.

#### Trithioallophansäure-äthylester.

Dieser Ester wurde analog der vorigen Verbindung dargestellt. Er krystallisiert in gelblichweißen Blättchen. Schmp. 174°.

0.0818 g Sbst.: 0.3169 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1210 g Sbst.: 0.4658 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1503 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 740 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ber. N 15.55, S 53.33.  
Gef. » 15.30, » 53.19, 52.85.

Berlin N. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

<sup>1)</sup> Vergl. A. Gutmann, diese Berichte **41**, 1650 [1908]. Th. S. Price und D. F. Twiss, Proc. Chem. Soc. **24**, 179 [1908].