

schied zwischen ihnen besteht darin, dass die Alkyle bei ersteren in den Seitenketten, bei den Isomelaminen hingegen im Ringe selbst stehen.

Diese Betrachtung mag vielleicht zunächst als ein müssiges Spiel erscheinen. Indess, wenn es mir auch fern liegt, ihr eine grosse Bedeutung beizumessen, so wird sich im Folgenden doch zeigen, dass durch die Entstehung und Umwandlung gewisser Verbindungen viel leichter verständlich werden — ganz ebenso, wie für das Verständniss der mittelst Acetessigester ausgeführten Synthesen die Bezugnahme auf eine »Nebenform« des letzteren sich nützlich erwiesen hat.

226. B. Rathke: Ueber Thiammelin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eigegangen am 29. März.)

Eine Untersuchung, welche ursprünglich auf ein anderes Ziel gerichtet war, führte mich vor einiger Zeit zu einer Synthese des Thiammelins $C_3N_5H_5S = (CN)_3(NH_2)_2SH$, welche ich bereits in Kürze mitgetheilt habe ¹⁾. In derselben entsteht dieser Körper durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyanssäure:



Inzwischen ist die gleiche Verbindung von Klason ²⁾ dargestellt worden, indem er die aus Cyanurchlorid durch Ammoniak erhaltene Verbindung $(CN)_3(NH_2)_2Cl$ auf Kaliumhydrosulfid einwirken liess. Die Angaben Klason's lassen keinen Zweifel an der Identität der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen. — Im Besitz einer etwas grösseren Menge von Thiammelin habe ich das Verhalten desselben näher untersucht und einige Derivate dargestellt.

Man erhält das Thiammelin durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyanssäure, welche aus einem Salze in Freiheit gesetzt wird. Zuerst wendete ich Rhodansilber an, welches in einer Lösung von Dicyandiamid suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Einfacher und ergiebiger ist folgendes Verfahren. Man löst ein Molekül Dicyandiamid und mindestens 2 Moleküle Rhodanammonium in wenig Wasser, setzt in der Kälte die dem Ammoniumsalz äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, erhitzt längere Zeit im Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3106.

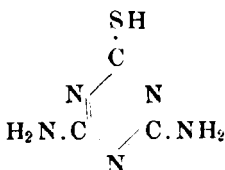
²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 33, 296.

bade und dampft zuletzt zu einem dicken Brei ein. Dieser enthält das Thiammelin in Gestalt seines schwerlöslichen Sulfoacyansäure-Salzes. Man löst in viel kochendem Wasser, filtrirt von etwas ausgeschiedener Persulfoacyansäure und setzt darauf Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit geseht sogleich zu einem dicken Brei zarter mikroskopischer Nadelchen, welche nach dem Erkalten abgesogen nur einen schwachen gelblichen Stich haben. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Fortkochen des Ammoniaks noch etwas davon. Zu weiterer Reinigung wurde das Product in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von vielem kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten wird das in der Kälte sehr schwerlösliche schwefelsaure Salz in farblosen Krystallen gewonnen, aus diesen die Base durch Ammoniak in der eben beschriebenen Weise. Ich erhielt beispielsweise aus 4 g Dicyandiamid 4.8 g rohes Thiammelin, d. i. 47 pCt. der theoretischen Ausbeute, welche sich durch die Reinigung nur wenig verminderten. Etwa die Hälfte des Dicyandiamids wird in anderer Weise verändert, indem es unter dem Einfluss der Sulfoacyansäure (wie unter dem jeder anderen Säure) ein Molekül Wasser aufnimmt, um in eine Base, das Dicyandiamin überzugehen, welches mittelst seiner charakteristischen Kupferreaction (rosenrother Niederschlag durch Kochen mit Kupfervitriol und Natron) leicht nachgewiesen werden konnte.

Ueber das Thiammelin hat Klason a. a. O. schon einige Angaben gemacht, denen ich Weiteres hinzufügen kann. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser. Von Natronlauge wird es augenblicklich aufgenommen, dagegen bedarf es von Ammoniakflüssigkeit grosser Mengen zur Lösung und fällt beim Fortkochen des Ammoniaks wieder vollständig aus. Es wird in sehr feinen, biegsamen, wollenähnlichen Nadelchen oder Fäden erhalten, wenn man die heisse verdünnte Lösung in Natronlauge mit einem Ueberschuss von Essigsäure vermischt. Im reinen Zustande ist es vollkommen farblos. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	25.13	25.27 pCt.
H	3.50	3.56 »
N	49.00	49.11 »
S	22.38	21.94 »

Das Thiammelin



kann als Säure fungiren, indem der Wasserstoff der SH-Gruppe durch Metall ersetzt wird. Mit höchst concentrirter Kalilösung übergossen verwandelt es sich sofort in ein Haufwerk kurzer, derber Kryställchen, welche durch Wasser leicht in Lösung gehen. Seine ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt scheidet das Silbersalz als weissen, gallertartigen Niederschlag aus. — Den starken Säuren gegenüber verhält es sich als einsäurige Base und giebt mit ihnen wohlcharakterisirte Salze, deren einige hier näher beschrieben werden sollen. Mit Essigsäure vermag es dagegen keine Verbindung einzugehen.

Charakteristisch ist folgende Reaction. Wird eine Lösung des Thiammelins in kochendem Wasser mit Kupfervitriol versetzt, oder die Lösung seiner Salze mit Kupfervitriol und Ammoniak, so entsteht ein canariengelber, flockiger Niederschlag, zwischen welchem einzelne farblose Nadeln zu erkennen sind (wahrscheinlich durch Oxydation entstandenes Ammelin).

Die am meisten charakteristischen Salze sind die der Schwefelsäure und Oxalsäure, beide in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen äusserst schwer löslich, beide sehr gut krystallisirt. Das schwefelsaure Thiammelin bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung $(C_3N_5H_5S)_2, H_2SO_4 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 120° . In dem krystallisirten Salz wurden gefunden 12.12 pCt. Wasser (berechnet 12.33) und 22.52 pCt. Schwefelsäure (ber. 22.39).

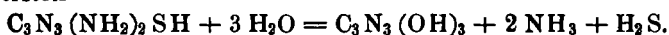
Das oxalsaure Thiammelin krystallisirt in Nadeln. Ueber Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet ist es wasserfrei und hat die Zusammensetzung $(C_3N_5H_5S)_2, C_2H_2O_4$. Das frische Salz scheint 1 Molekül Wasser zu enthalten. — Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab

	Berechnet	Gefunden
Oxalsäure	23.93	24.01 pCt.
O	37.29	37.11 „
S	17.02	16.90 „

Das salpetersaure Salz wird erhalten durch Auflösen von Thiammelin in mässig warmer, höchst verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einem Filz langer haarfeiner Nadeln des Salzes. Es ist aber fast unmöglich, eine partielle Oxydation zu vermeiden, welche zu gleichzeitiger Ausscheidung eines pulverigen Niederschlags führt.

Das Chlorwasserstoff-Salz fand ich leicht löslich. Wird seine Lösung wiederholt im Wasserbade abgedampft, so verliert es einen Theil der Säure und löst sich nun nicht mehr vollständig in Wasser. Auf Zusatz von Platinchlorid bleibt seine Lösung zunächst klar; denn trübt sie sich plötzlich und lässt einen dicken braungelben Niederschlag fallen — offenbar ein Zersetzungsproduct.

Mit starker Salzsäure auf 130° erhitzt, verwandelt sich das Thiammelin in Cyanursäure unter Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff

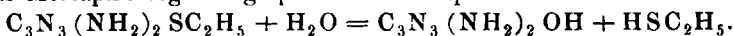


Durch Barytwasser wird es unter gleichen Umständen nur schwierig angegriffen, doch wurde ebenfalls das Auftreten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff bemerkt.

Wie bereits angeführt wurde, kann das Thiammelin sich mit Basen verbinden. Diese Verbindungen können nicht wohl anders gedeutet werden, als dass in ihnen das Metall mit Schwefel vereinigt ist, doch war es wünschenswerth, einen Nachweis dafür zu erbringen, indem man das Metall durch Alkyl ersetzte; das Product müsste dann ein Derivat des Mercaptans sein. Zu diesem Behuf wurde das oben erwähnte Silbersalz mit Aethylbromid auf 140° erhitzt. Neben Bromsilber war eine gummiartige Masse entstanden, welche in Wasser leicht löslich ist und mit Natronlauge gekocht Mercaptan abspaltet als $\text{NaS}(\text{C}_2\text{H}_5)$, welches dann durch Säure unter Entwicklung des bekannten Geruchs zerlegt wird. Gegen Säuren ist die Verbindung beständig. Sie ist ein Bromid und giebt, mit Silberoxyd digerirt, eine stark alkalische Flüssigkeit. Ihr kommt vermuthlich die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ zu, wobei es unentschieden bleiben mag, ob das Aethylbromid an Stickstoff oder an Schwefel (zu einer dem Triäthylsulfimbromid $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ vergleichbaren Substanz) gebunden ist; das Letztere ist das Wahrscheinlichere. Ein zu näherer Untersuchung einladendes Product konnte nicht erhalten werden.

Aber auch schon das Thiammelin selbst reagirt mit Aethylbromid. Ohne Zweifel vollzieht sich hierbei zunächst eine einfache Umsetzung:

$\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$,
doch wird unter den Bedingungen des Versuchs durch die freie Säure das Mercaptid sogleich gespalten in Mercaptan und Ammelin:



Das primäre Product (>diamidothiocyanursaures Aethyl<) ist inzwischen von Klason¹⁾ erhalten worden durch Einwirkung von Ammoniak auf Thiocyanursäureäther; er fand auch, dass dasselbe durch Säuren leicht in der angegebenen Weise gespalten wird.

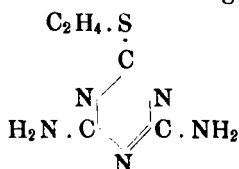
Ich habe Thiammelin mit Aethylbromid und (da dieses allein nur wenig einwirkt) unter Zusatz von Alkohol 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Die von einem körnig-krystallinischen Salz abgeessene Flüssigkeit roch stark nach Mercaptan, die Dämpfe färbten Bleipapier gelb. Das Salz (bromwasserstoffsäures Ammelin) wurde in heissem Wasser gelöst und durch Ammoniak die Base gefällt, wobei kein Mercaptangeruch mehr auftrat. Es fiel ein farbloser, krystallinischer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 33, 299.

Niederschlag, der sich als schwefelfrei erwies. In warmer Salpetersäure gelöst, lieferte er beim Erkalten die charakteristischen Krystalle des salpetersauren Ammelins. Analysirt wurde das (bisher noch nicht beschriebene) Platinsalz, welches beim Verdunsten der Lösung in schönen wasserfreien Nadeln anschießt, die ziemlich schwer löslich sind. Dasselbe hinterliess beim Glühen 29.58 pCt. Platin (berechnet 29.34). — Den bereits bekannten Eigenschaften des Ammelins kann ich noch hinzufügen, dass seine Lösung in heissem Barytwasser beim Erkalten ein sehr schwer lösliches Baryumsalz krystallisiren lässt, welches durch Kohlensäure zerlegt wird.

Anders als das Aethylbromid verhält sich Aethylenbromid gegen Thiammelin. Es erzeugt damit eine vergleichsweise beständige Verbindung, wenn beide unter Zusatz von Weingeist mehrere Stunden auf 110—120° erhitzt werden. Dieselbe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, wird erst nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen farblosen Säulen erhalten und ist zuweilen schwierig zu befreien von einem Nebenproduct, das mit ihr zugleich in Lösung geht und beim Erkalten sich in Häuten und amorphen Massen ausscheidet. Ferner findet sich noch bromwasserstoffsäures Ammelin, das in die Mutterlauge geht und der auch hier nicht zu vermeidenden Spaltung von einem Theil der Verbindung seine Entstehung verdankt; das daraus gewonnene Platinsalz hinterliess 29.09 pCt. Platin (berechnet für Ammelinplatinchlorid 29.34 pCt.).

Die neue Verbindung, welche als bromwasserstoffsäures Aethylen-thiammelin bezeichnet werden mag, hat die Zusammensetzung $C_2H_4N_5SBr$ und wahrscheinlich folgende Constitution:



Sie krystallisirt wasserfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
N	28.06	28.50 pCt.
S	12.80	12.41 „
Br	31.95	31.55 „

Die Verbindung reagirt neutral. Durch Kochen mit Chlorsilber wird sie in das bedeutend leichter lösliche Chlorwasserstoff-Salz verwandelt; durch salpetersaures Silber wird das Brom sofort quantitativ gefällt. Es kann also nicht zweifelhaft sein, dass ein Bromwasserstoff-Salz vorliegt und nicht etwa das Brom an Kohlenstoff gebunden ist. Die freie Base darzustellen ist mir nicht gelungen. Kocht man nämlich die Lösung des Salzes mit Silberoxyd, so entsteht eine stark al-

kalische Flüssigkeit, die indess eine namhafte Menge Silber gelöst enthält; ähnlich bei Anwendung von Kalk, worauf ich nicht näher eingehen will. — Wird die Lösung des Bromwasserstoff-Salzes mit Bromwasser versetzt, so scheidet sich ein schwerlösliches Perbromid in schönen orangefarbenen Krystallnadeln aus. Beim Abdampfen im Wasserbade entlässt dasselbe das aufgenommene Brom wieder, ein kleiner Theil erfährt aber eine tiefergehende Veränderung (Oxydation?) und verwandelt sich in einen sehr schwer löslichen Körper, welcher aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Anscheinend das gleiche Product entsteht durch Kochen der Aethylenverbindung mit verdünnter Salpetersäure. Seine Zusammensetzung habe ich wegen der mühsamen Beschaffung des Materials noch nicht feststellen können, denke aber darauf zurückzukommen.

Dem Thiammelin bin ich zuerst begegnet, indem ich das Verhalten des Dicyandiamids zu Schwefelkohlenstoff studirte, in der Erwartung, dadurch Aufschluss über seine Constitution zu erhalten. Schwefelkohlenstoff allein wirkt selbst bei 150° nicht ein. Als dagegen unter Zusatz von Weingeist auf die gleiche Temperatur während einiger Stunden erhitzt worden war, öffnete sich das Rohr unter starkem Druck und es entwichen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Neben einem braunen stinkenden Oel (nach dem Geruch zu urtheilen Rhodanäthyl) fand sich als Hauptproduct sulfocycansaures Guanidin. Seine Entstehung ist wohl so zu interpretiren, dass das Dicyandiamid durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff Thiodicyandiamin¹⁾ $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ erzeugt hat, welches aber, wie ich früher gezeigt habe, schon nahe über 100° sich umlagert zu dem isomeren sulfocycansauren Guanidin.

Endlich war ein gelblicher, amorpher Körper entstanden, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, welcher bei näherer Untersuchung als Thiammelin erkannt wurde. Die oben mitgetheilten Analysen von oxalsaurem Salz sind mit dieser Substanz ausgeführt worden. Da das Thiammelin die Elemente von Dicyandiamid und Sulfocycansäure enthält (welche hier aus Schwefelkohlenstoff entstanden ist), so war damit der Weg zu seiner Synthese gewiesen.

Dem Thiammelin war endlich in sehr geringer Menge noch eine Substanz beigemengt, welche beim Auflösen des ersteren in kochender Oxalsäure zurückblieb, durch kochendes Barytwasser in Lösung ging und durch Essigsäure wieder in mikroskopischen Blättchen gefällt wurde. Die Lösung in Barytwasser schied beim Erkalten in verstopftem Kölbchen ein äusserst schwer lösliches Baryumsalz in langen, schwach gelblichen Nadeln aus, deren Menge (0.2 g) zu einer Analyse

¹⁾ Rathke, diese Berichte XI, 962; Bamberger, diese Berichte XVI, 1459.

nur eben ausreichte. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor sein Krystallwasser bei 120°. Auf 100 Theile wasserfreie Substanz wurden gefunden 32.68 Baryum und 4.96 Wasser. Eine Verbindung

$C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ Sba \end{array} \right. + \frac{1}{2} H_2O$ würde erfordern 32.38 Baryum und 4.26 Wasser.

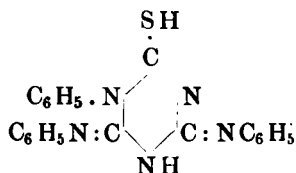
Eine solche könnte entstehen durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Kohlenoxysulfid oder aus Thiammelin durch Austausch einer Amidgruppe gegen ein Hydroxyl. Mehrfache Versuche, einen solchen Austausch auf anderem Wege herbeizuführen, blieben erfolglos.

227. B. Rathke: Ueber Triphenylthiammelin und ein drittes Triphenylammelin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ eine schwefelhaltige Basis $NH(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot NH(C_6H_5)$, das Triphenylthiodicyandiamin, beschrieben, welche sich durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföl bildet. Erhitzt man diese Substanz auf 150°, so schmilzt sie unter Zersetzung; das eine der hierbei entstehenden Producte hat für mich jetzt ein erneutes Interesse gewonnen, da es sich als phenylirtes Thiammelin erwiesen hat, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Thiammelin selbst die grösste Aehnlichkeit zeigt. Im Folgenden wird der Nachweis geführt werden, dass es wahrscheinlich die durch nachstehende Formel ausgedrückte unsymmetrische Constitution besitzt



und zu dem bereits bekannten Tetraphenylmelamin in naher Beziehung steht.

Es ist gleichgültig, ob man nur eben zum Schmelzen erhitzt, oder längere Zeit bei der Temperatur von 140—150° erhält. Es ist dann

¹⁾ Diese Berichte XII, 774.