

säure an. Es scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche bei 135° schmelzen, identisch mit der Säure $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, welche wir früher auf anderem Wege erhalten haben¹⁾. Eine Chlorbestimmung ergab 53.43 pCt., während sich 53.54 pCt. berechnen.

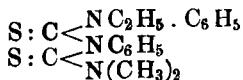
316. O. Billeter: Ueber pentasubstituirte Dithiobiurete. I.
(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit A. Strohl eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche, entstanden durch Wechselwirkung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Thioharnstoffen, die Zusammensetzung von vollständig substituierten Dithiobiureten besassen²⁾. Je zwei der betreffenden Verbindungen, welche erhalten worden waren durch Vertauschen der an die Amidstickstoffatome gelagerten Alkyle, unterschieden sich durch eine Schmelzpunktsdifferenz von etwa 1°, woraus wir den Schluss ziehen zu müssen glaubten, dass den Verbindungen selbst asymmetrische Constitution zuzuschreiben sei, dass also die Thioharnstoffe auch hier wie gewöhnlich — wo nicht immer — in der Mercaptanform reagirt hätten.

Angesichts der Geringfügigkeit des constatirten Unterschiedes und da den Körpern durch Reagentien nicht leicht beizukommen war, schien es jedoch wünschenswerth, die Thatsache selbst in prägnanterer Weise zum Ausdruck zu bringen, d. h. womöglich durch andere Auswahl der Kohlenwasserstoffradicale den Unterschied zu vergrössern.

Hr. H. von Pury hat auf meine Veranlassung diese Aufgabe übernommen. Seine Untersuchung hat nun aber das unerwartete Resultat ergeben, dass, wenn in unseren früheren Verbindungen die Phenylgruppen theilweise durch Alkyle ersetzt werden, jener Unterschied verschwindet, indem nicht mehr Paare von isomeren, sondern identische Körper erhalten werden. So wurde aus Dimethylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid (a) einerseits und aus Aethyl-phenylthiocarbaminchlorid und Dimethylphenylthioharnstoff (b) andererseits dieselbe Verbindung erhalten, Schmp. 98.8°.

Diese Verbindung ist demnach zweifellos symmetrisch constituit, ihre Zusammensetzung wird durch die folgende Formel wiedergegeben:



¹⁾ Diese Berichte 26, 512.

²⁾ Diese Berichte 21, 102.

Dieses Ergebniss schien zu dem Schluss zu berechtigen, dass in diesen Fällen die Thioharnstoffe in der normalen symmetrischen Form in Wirkung getreten seien, während in der früheren Versuchsreihe das Umgekehrte stattgefunden zu haben schien.

Eine derartige Verschiedenheit in der Wirkungsweise vollkommen analog zusammengesetzter Verbindungen könnte aber, wenn sie wirklich statthätte, kaum in der Verschiedenheit von deren Zusammensetzung allein ihre Erklärung finden, um so weniger, als ja in beiden Versuchsreihen zum Theil dieselben Ingredienzien zur Anwendung gekommen waren. Es war vielmehr zu vermuten, dass die Versuchsbedingungen dabei eine Rolle gespielt haben dürften. In der That, während wir bei Wasserbadtemperatur operirt hatten und unter Zuhilfenahme einer tertiären Base zur Fixirung der frei werdenden Salzsäure, hatten sich diese Bedingungen bei der neuen Versuchsreihe als ungeeignet erwiesen. Pury erwärmte nur auf etwa 50—60° und liess die tertiäre Base weg. Dabei entstanden zunächst mehr oder weniger beständige salzartige Verbindungen, welche, mit alkoholischem Kali zerlegt, die gewünschten Biurete lieferten.

Es war daher die Möglichkeit gegeben, durch Abänderung der Versuchsbedingungen mit denselben Ingredienzien verschiedene Producte zu erhalten. Das Experiment bestätigte die Vermuthung.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Propylthiocarbanilid vereinigen sich in der Kälte zu einem Chlorhydrat, aus welchem durch Kalilauge ein basischer Körper abgeschieden wird, der von dem früher beschriebenen mit denselben Ausgangsmaterialien erhaltenen Dithiobiuret gänzlich verschieden ist. Der neue Körper krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, blass gelblichen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 68.2°, die in Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich sind. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht die neue Verbindung vollständig und ohne Gewichtsveränderung in die gelben Nadeln des früheren Körpers über.

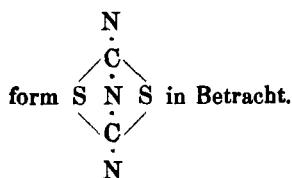
Nach dem Gesagten wäre nun zu erwarten gewesen, dass durch Vertauschen der Alkyle in den Ingredienzien derselbe neue Körper erhalten werden würde. Dies ist aber keineswegs der Fall; Propylphenylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid vereinigen sich ebenfalls glatt zu einem Chlorhydrat, das aber in Krystallform und Löslichkeit von dem vorigen erheblich abweicht, und aus welchem durch Kalhydrat eine Base in Freiheit gesetzt wird, die noch nicht hat zum Krystallisiren gebracht werden können. Sie bildet ein leicht lösliches consistentes Harz, das durch Erwärmen, in Lösung allmählich schon in der Kälte, in sein stabiles Isomeres umgewandelt wird.

Die beiden Umwandlungsproducte zeigen genau die früher beobachteten Schmelzpunkte mit einer Differenz von 0.8°.

Mit Auffindung der neuen Verbindungen erscheint nun die Sachlage gänzlich verändert. Für diese unbeständigen Körper, welche unter sich viel erheblichere Unterschiede aufweisen als ihre stabilen Isomeren, und deren labiles Gleichgewicht viel eher an das Verhalten der Alkylderivate der Thioharnstoffe von Will erinnert, ist jetzt offenbar die asymmetrische Constitutionsformel zu beanspruchen. Sie mögen der Kürze wegen als *Pseudodithiobiurete* bezeichnet werden.

Damit fällt aber die für die Schmelzpunktsdifferenz ihrer stabilen Isomeren gegebene Erklärung dahin. Wenn ich absehe von der Möglichkeit, die Beziehungen zwischen den labilen Verbindungen und ihren stabilen Isomeren durch Stereoisomerie zu erklären, woran bei der grossen Verschiedenheit der in Rede stehenden Körper nicht zu denken ist und wofür auch sonst kein Grund vorliegt, so kommt nun für die stabilen Formen naturgemäß zunächst die symmetrische

Formel mit der Gruppierung $S : C \begin{smallmatrix} N \\ \swarrow \\ \searrow \end{smallmatrix} N : S$, vielleicht auch eine Zwischen-



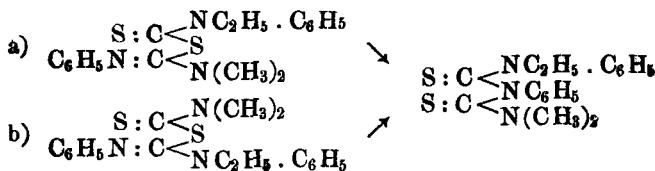
Halte ich hieran fest, ohne für den Augenblick die Frage zu prüfen, ob und wie die Isomerie zwischen den beiden Verbindungen — deren Zusammensetzung nunmehr durch die gleiche Constitutionsformel ausgedrückt würde — in Einklang gebracht werden könnte, so sind es jetzt diese stabilen Körper, welchen die Biurete Pury's entsprechen.

Es wirft sich demgemäß auch in Bezug auf die letzteren die Frage auf, ob sie nicht ebenfalls Umwandlungsproducte von primär entstandenen Pseudodithiobiureten seien. Der Versuch hat diese Frage in bejubendem Sinne beantwortet.

Aus den beiden oben mit (a) und (b) bezeichneten Combinationen werden bei Ausschluss von jeder Wärmezufuhr durch directe Vereinigung zwei in Krystallform und Löslichkeit verschiedene Chlorhydrate erhalten, welche mit Kalilauge zerlegt, zwei ebenfalls unter sich sowie von dem Biurete Pury's verschiedene Körper liefern. Beide gehen unter dem Einfluss der Wärme in das in gut ausgebildeten isometrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 98.8° anschliessende Biuret Pury's über.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass in dem eben scizzirten Falle sich zunächst zwei metamere Verbindungen asym-

metrischer Constitution bilden, welche unter dem Einfluss der Wärme in identische Verbindungen symmetrischer Structur, d. h. in Derivate des normalen Biurets übergehen:



Den Uebergang darf man sich wohl so vorstellen, dass die beiden Doppelbindungen des Imidstickstoffs und des einen Schwefelatoms sich zu vier einfachen Bindungen umlagern, unter Bildung einer Zwischenform mit der Atomgruppierung



Vielleicht stellt dieses oben schon angedeutete Formelbild sogar die endgültige Vertheilung der betreffenden Valenzen dar.

Wenn solcherweise von den in der neuen Reihe sich abspielen den und noch zu gewärtigenden Vorgängen ohne Schwierigkeit genügende Rechenschaft gegeben werden kann, so besteht hingegen in Bezug auf die in der früheren Reihe beobachteten Erscheinungen eine Lücke, auf die ich nun zurückzukommen habe. Das Auftreten von zwei stabilen Verbindungen durch Umwandlung der beiden metameren Pseudodithiobiurete wird durch die angezogenen Constitutionsformeln nicht erklärt. Hier drängt sich dann von selbst der Gedanke an die Annahme von Stereoisomerie in den Vordergrund. Die empirische Vergleichung der beiden Reihen von Verbindungen, von denen sich die eine durch das Fehlen der zu interpretirenden Isomeriefälle auszeichnet, würde zwei Anhaltspunkte zu einer Erklärung an die Hand geben: Einmal ist in sämmtlichen Verbindungen dieser letzteren Reihe wenigstens das eine Amidstickstoffatom nur mit aliphatischen Alkylen verbunden, während in denen der früheren Reihe jedes einen Phenylrest trägt. Weiter aber sind in den Verbindungen der neuen Reihe die beiden an das eine Stickstoffatom gebundenen Alkylen gleich, während in den früheren Biureten jeder der Amidreste zwei unter sich verschiedene Kohlenwasserstoffradicale beherbergt.

Es hätte selbstverständlich keine Schwierigkeit, sich eine geometrische Vorstellung zu bilden, welche einen in diesem Sinne sich geltend machenden Einfluss dieser Factoren, zumal des letzteren, zur Anschauung brächte. Da indess die mechanische Begründung derartiger Vorstellungen die Zuhülfenahme von Voraussetzungen erfordert würde, für welche in den bisher auf dem Gebiete der Stereochemie

zur Geltung gelangten Hypothesen keine direkte Stütze zu finden ist, so ziehe ich es vor, eine diesbezügliche Discussion zu verschieben, bis durch genügendes experimentelles Material die thatsächliche Begründung auf feste Füsse gestellt sein wird.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass eine Möglichkeit besteht, von der in Rede stehenden Isomerie Rechenschaft zu geben, ohne Annahme von Stereoisomerie. Es ist wohl denkbar, dass der Imidstickstoff und das doppelt gebundene Schwefelatom zu Ringbildung Veranlassung geben könnten, gemäss dem Schema:



Diese Möglichkeit ist zwar im Auge zu behalten, doch scheint sie mir so gut wie ausgeschlossen, da nicht einzusehen ist, warum diese Ringschliessung nur bei den Körpern der früheren Reihe Platz gegriffen haben sollte. Die beobachteten Uebergänge müssten ja dann in den beiden Reihen auf ganz verschiedene Umlagerungen zurückgeführt werden, wozu kein Grund vorliegt.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mir in den geschilderten Verhältnissen ein gewichtiges Argument gegen die Auffassung der Thioharnstoffe als tautomerer Verbindungen zu liegen scheint. Ich gedenke hierauf zurückzukommen.

Hr. von Pury wird seine Arbeit an anderer Stelle ausführlich darlegen. Ich kann mich daher mit einer Aufzählung der von ihm erhaltenen Resultate begnügen, umso mehr als in der Fortsetzung dieser Untersuchung darauf zurückzukommen sein wird.

Tertiäre Thioharnstoffe.

1. Dimethylphenylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus Dimethylamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung. Große farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 132—132.5°.

2. Diäthylphenylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Entsteht ohne Zweifel durch Vereinigung von Phenylsenföl und Diäthylamin, die unter starker Wärmeentwicklung reagiren, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden.

3. Dipropylphenylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Aus Dipropylamin und Phenylsenföl in Alkohol. Farblose Nadeln, Schmp. 66°.

4. Diamylphenylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Aus Diamylamin und Phenylsenföl in Petroleumäther. Perlmutterglänzende Blättchen, aus Petroleumäther; in Alkohol äusserst leicht löslich. Schmp. 72—72.3°.

5. Dimethyläthylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus Dimethylamin und Aethylsenföl, in alkoholischer Lösung; Abdampfen und Destilliren des Rückstandes im Leeren. Farblose Nadeln, Schmp. 37—37.5°

6. Dipropyläthylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Aus Dipropylamin und Aethylsenföl, in Petroleumäther und Abkühlen der Lösung. Schöne, farblose, äusserst leicht lösliche Krystalle; Schmp. 34—34.5°.

7. Diäthylphenylthioharnstoff, $\text{CSH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Diäthylamin und Phenylsenföl wie der vorige zu erhalten und diesem sehr ähnlich. Schmp. 34—34.5°.

Secundäre Thiocarbaminchloride.

1. Dimethylthiocarbaminchlorid, $\text{SCN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Gelbliche Prismen, sehr leicht in Chloroform und Aether, etwas weniger in Petroleumäther löslich. Schmp. 42°.

2. Diäthylthiocarbaminchlorid, $\text{SCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Gut ausgebildete, schwach gelbliche Prismen, etwas weniger löslich als (1). Schmp. 46.2—46.5°. Sdp. 108° bei 10 mm Druck.

3. Dipropylthiocarbaminchlorid, $\text{SCN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 124.2—124.3 bei 10 mm Druck.

4. Diamylthiocarbaminchlorid, $\text{SCN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}$. Gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 165—170° bei 16 mm Druck.

Diese vier Verbindungen wurden nach der früher beschriebenen Methode¹⁾ erhalten. Am citirten Orte ist jedoch ein Versehen zu verbessern; es soll heissen (Zeile 3 des Textes): »Es genügt, die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base etc.« Die nicht kry stallisirenden Dipropyl- und Diamyldeivate wurden durch Destillation im Leeren gereinigt.

Dithiobiurete.

1. Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{S}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bildet, wie schon erwähnt, gut ausgebildete isometrische Krystalle von hellgelblicher Farbe. Schmp. 98.8°. Ein Chlorhydrat hat Pury nicht isolirt.

2. Dimethyl dipropylphenyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{S}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Die Ingredienzen, $\text{CSN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{CSH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ oder $\text{CSN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ und $\text{CSH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, vereinigen sich, wenn in gelinder Wärme zusammengeschmolzen, unter Wärmeentwicklung und Bildung eines Chlorhydrates, das aus der gesättigten alkoholischen Lösung der Reactionsmasse durch Aether kry stallinisch gefällt wird. Nach dem Zerlegen mit Kali wird aus den beiden Producten ein in hübschen, fast farblosen Krystallen an-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1629.

schliessendes Biuret erhalten, welches aber erst nach wiederholtem Umkristallisiren den constanten Schmelzpunkt von 80.5—81° zeigte.

3. Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_2H_5N(CH_3)_2 \cdot NC_2N_5 \cdot C_6H_5$. Die beiden Combinationen: $CSN(CH_3)_2Cl$ mit $CSH \cdot NC_2H_5 \cdot NC_2H_5 \cdot C_6H_5$ und $CSNC_2H_5 \cdot C_6H_5Cl$ mit $CSH \cdot NC_2H_5N(CH_3)_2$, geben wie bei (2) ein leicht zu isolirendes Chlorhydrat, aus dem das Biuret in lebhaft gelb gefärbten Nadeln oder Prismen vom Schmp. 113.5—114° erhalten wird.

Pseudodithiobiurete.

Zur Gewinnung der labilen Pseudodithiobiurete wird wie folgt verfahren: Das Gemisch aus dem fein gepulverten Thioharnstoff und 1 Mol. Thiocarbaminchlorid wird in der eben nötigen Menge Chloroform kalt gelöst und sich selbst überlassen. Nach ein bis zwei Tagen ist in der Regel das Ganze zu einem mehr oder weniger consistenten Brei erstarrt. Dieser, mit Aether zerrieben und gewaschen, liefert ohne Weiteres das reine Chlorhydrat. Durch allmählichen Zusatz von Aether zur kalt gesättigten alkoholischen Lösung werden die Chlorhydrate krystallinisch gefällt. Zur Reinigung derselben ist jedoch diese Operation überflüssig.

Die Chlorhydrate besitzen keinen bestimmten Schmelzpunkt. In das über eine bestimmte Temperatur erwärmte Bad eingeführt, bleiben sie einige Zeit fest, um dann mehr oder weniger rasch unter Zersetzung zu schmelzen.

Die Abscheidung des Biurets dient zugleich als Bestimmung des Chlorgehaltes. Abgewogene Mengen des Chlorhydrates werden in alkoholischer Lösung mit titrirter alkoholischer Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zerlegt; es werden in der Regel bis auf 0.1 ccm genau die berechneten Volumina Alkali bis zur Rothfärbung verbraucht. Die Weiterverarbeitung wechselt je nach der Natur der gebildeten Körper.

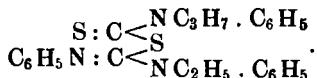
1. α -Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,



Das Chlorhydrat krystallisiert in vereinzelten, anscheinend quadratischen Individuen, löslich in ca. 5 Theilen Alkohol. Wird die nach dem Titiren vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung im Leeren eingengt, so scheiden sich daraus die bereits beschriebenen Rhomboeder vom Schmp. 68.2—69° ab. Wird der Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so ist bei ca. 100° das Ganze zur gelblichen strahligen

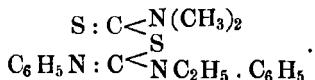
Masse erstarrt, die dann bei 166° von Neuem schmilzt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die neue Verbindung in flüssiger Form zurück.

2. β -Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,



Das Chlorhydrat bildet nach dem Umkristallisiren zu sternförmigen Gruppen vereinigte, fast farblose, klinorhombische Krystallchen, löslich in 4—5 Theilen Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung des durch Kali in Freiheit gesetzten Pseudobiurets scheidet sich letzteres beim Verdunsten oder auf Wasserzusatz als schwach gelblich gefärbtes, durchsichtiges, consistentes Harz ab. In Aether äusserst leicht löslich. Wird die ätherische Lösung im Leeren verdunstet, so verwandelt sich, kurze Zeit nachdem das Manometer seinen tiefsten Stand erreicht hat, das zurückgebliebene Harz unter explosionsartigem Aufschäumen in eine zerreißliche Masse. — Das Harz geht ohne Gewichtsveränderung in sein bei 165° schmelzendes Isomeres über.

3. α -Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret,



Das Chlorhydrat bildet dem Anschein nach orthorhombische, zu Zwillingsbildung geneigte, gelbliche Krystallchen, löslich in etwa 15 Theilen Alkohol. Beim Titriren mit alkoholischem Kali fällt der grösste Theil des in Freiheit gesetzten Biurets als weisses, körnig-krystallinisches Pulver heraus. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether erhält man es in Form feiner, weisser Nadelchen vom Schmp. 89.8° . Löslich in etwa 150 Th. Alkohol.

4. β -Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret.

Das leicht lösliche Chlorhydrat liefert beim Umkristallisiren verhältnissmässig grosse, gut ausgebildete Individuen. Löst sich in weniger als dem doppelten Gewicht Alkohol. Da auch hier das Biuret schwerer löslich ist als sein Chlorhydrat, so scheidet sich beim Operiren in concentrirter Lösung ein Theil der Base beim Titriren ab. Das in Lösung Gebliebene krystallisiert im Eisschrank in Form gelblicher Prismen zum grössten Theil heraus. Schmp. 91.2° . Löslich in ca. 30 Th. Alkohol.

Zur Umwandlung der beiden letzten Verbindungen in das leicht lösliche normale Biuret genügt es, sie kurze Zeit auf dem Wasserbad zu schmelzen.

Neuchâtel, Chemisches Laboratorium der Akademie.