

Diese Methode erlaubt also eine befriedigende quantitative Bestimmung des Gehaltes von verschiedenen Substanzen an Pentosen. Hiernach ist es erst möglich, Kenntniss über den Nährwerth und die physiologische Wirkung der Pentosen zu bekommen. Nach dieser Richtung hin habe ich Versuche über ihre Verdaulichkeit ausgeführt und werde bald darüber berichten.

Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette,  
Ind., U. S. A.

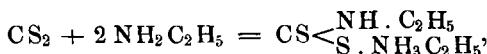
---

**490. S. M. Losanitsch: Ueber die aromatischen Dithiocarbamate.**

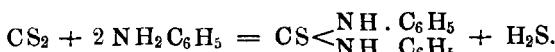
[Auszug aus der Mittheilung in der serb. Akademie der Wissenschaften.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Amine verhalten sich bekanntlich gegen Schwefelkohlenstoff anders, als die Amine der Fettreihe; während diese sich mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der entsprechenden Di-thiocarbaminsäuren vereinigen:



erzeugen jene unter Schwefelwasserstoffabspaltung die aromatischen Thioharnstoffe:

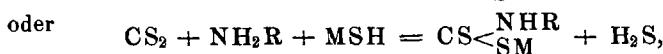
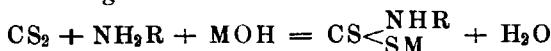


Weith zeigte, dass letztere Reaction durch Kaliumhydrat beschleunigt wird, und nahm an, dass die Wirkung des Kaliumhydrats in der Abspaltung des Schwefelwasserstoffs besteht<sup>1)</sup>. Diese Annahme ist jedoch nicht ganz richtig.

Meiner Auffassung nach können aromatische Dithiocarbamate, z. B.  $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \cdot \text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , sich nicht bilden, weil die aromatische Ammoniumgruppe ( $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ) sehr schwach basisch ist. Um diese Auffassung zu begründen, liess ich auf Schwefelkohlenstoff ein aromatisches Amin unter Mitwirkung einer Base einwirken, in der Hoffnung, dass sich ein Salz der aromatischen Dithiocarbamsäure bilden

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 967.

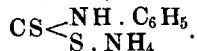
würde. Thatsächlich verläuft unter dieser Bedingung die Reaction nach der Gleichung:



wo  $\text{NH}_2\text{R}$  ein aromatisches Amin und  $\text{MOH}$  oder  $\text{MSH}$  ein basisches Hydrat oder Sulfhydrat ist.

### I. Versuche mit Anilin.

#### 1. Ammoniumphenyldithiocarbamat,

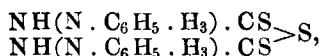


Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff, Anilin und wässrigem Ammoniak oder Ammoniumsulfid scheidet sich diese Verbindung nach einigen Stunden in grossen, gelben, durchsichtigen Prismen aus. Die Ausbeute ist ziemlich gross; 200 g Anilin geben bis 300 g dieses Salzes. Die gewonnenen Krystalle wurden mit Alkohol und mit Aether ausgewaschen und darauf eine kurze Zeit an der Luft, schliesslich unter der Glasglocke über Kalk getrocknet. Ueber Schwefelsäure oder Calciumchlorid kann man die Verbindung nicht trocknen, weil sie sich durch Abspaltung von Ammoniak zerstetzt.

Die Elementaranalyse ergab folgende mit der angegebenen Formel gut übereinstimmende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	45.16	45.12 pCt.
H <sub>10</sub>	5.38	5.66 »
N <sub>2</sub>	15.05	15.06 »
S <sub>2</sub>	34.41	34.60 »

Hlasiwetz und Kachler haben eine Verbindung als Phenylammoniumthiuramsulfür beschrieben<sup>1)</sup>:

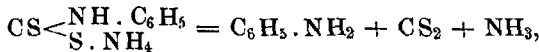


welche nach Gewinnungsart und Eigenschaften mit dem Ammoniumphenyldithiocarbamat vollkommen identisch ist. Die Herren haben jedenfalls ein zersetzes Product analysirt.

Ammoniumphenyldithiocarbamat krystallisiert in grossen, schwefelgelben durchsichtigen Prismen; riecht in Folge langsamer Zersetzung zuerst nach Ammoniumsulfid, später nach Phenylsenföl und ist unter Zersetzung in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. In wässrigem Ammoniak und Ammoniumsulfid löst es sich unzersetzt und aus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 142.

dieser Lösung krystallisiert es schön heraus. An der Luft zersetzt es sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° schnell unter Aufschäumen, wobei Ammoniumsulfid, Ammoniumthiocarbonat und Schwefelkohlenstoff entweichen und Thiocarbanilid und etwas Anilin zurückbleiben. Es ist wahrscheinlich, dass diese Zersetzung nach zwei Richtungen erfolgt:

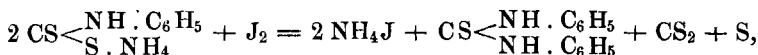


und das Thiocarbanilid ein secundäres Product aus Phenylsenföl und Anilin ist. Die freie Phenylthiocarbaminsäure ist nicht beständig, sie zersetzt sich in Thiocarbanilid und Schwefelkohlenstoff.

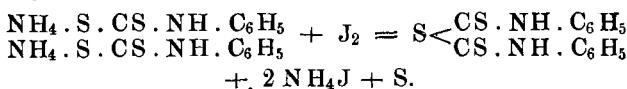
## 2. Sulfanhydrid der Phenylthiocarbaminsäure (Phenylthiuramsulfür),



Grodzki hat zuerst gezeigt, dass Aethylammoniummäthyldithiocarbamat durch Jod in Aethylthiuramsulfür übergeht. Ich habe Ammoniumphenylthiocarbamat nach dieser Richtung hin untersucht und gefunden, dass sich bei dieser Reaction hauptsächlich Thiocarbanilid bildet:



wobei aus Thiocarbanilid und Jod, wie bekannt, das Phenylsenföl entsteht. Ausserdem aber bildet sich in kleinerer Menge auch das Sulfanhydrid der Phenylthiocarbaminsäure:



Um diese Verbindung zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise: Ammoniumphenylthiocarbamat wurde mit wässrigem Alkohol (gleiche Theile) übergossen und zu diesem Gemenge so lange Jod zugegeben, bis dasselbe im Ueberschuss war. Das Product wurde im Wasserdampfstrom destillirt, wobei Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl übergingen und im Rückstand eine Lösung von jodwasserstoffsaurem Triphenylguanidin und ein Niederschlag aus freiem Schwefel und dem Sulfanhydrid blieb. Dieser Niederschlag wurde aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert.

Das Sulfanhydrid der Phenylthiocarbaminsäure krystallisiert in gelben glänzenden Nadeln, schmilzt bei 136—138° und löst sich in Alkohol, noch leichter in Benzol auf; von Säuren wird es nicht zer-

setzt; durch Kaliumhydrat wird es in Thiocarbanilid verwandelt. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C <sub>14</sub>	55.26	55.41 pCt.
H <sub>12</sub>	3.95	3.70 »
N <sub>2</sub>	9.21	9.05 »

3. Baryumphenyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$ .

Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff und Anilin scheidet sich auf Zusatz wässriger Baryumhydratlösung diese Verbindung langsam in gelblichen Krystallblättchen aus. Anstatt Baryumhydrat kann man eine ammoniakalische Lösung von Baryumchlorid verwenden.

Dieses Salz ist nicht in kaltem Wasser oder Alkohol löslich; beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich wie das Ammoniumsalz, indem Thiocarbanilid, Baryumsulfid und Schwefelkohlenstoff entstehen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	35.52	35.60 pCt.
H <sub>6</sub>	2.54	2.75 »
N	5.92	6.04 »
S <sub>2</sub>	27.06	27.12 »
1/2Ba	28.96	28.98 »

4. Nickelphenyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Ni} \text{C}_6\text{H}_5$ .

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff und Anilin ammoniakalische Nickelsulfatlösung, so scheidet sich dieses Salz langsam in gelben glänzenden Krystallblättchen aus. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löst es sich mit braungelber Farbe auf und aus warmer Lösung krystallisirt es schön heraus. In Kalilauge löst es sich auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren niedergeschlagen. Eine Nickelbestimmung ergab 14.88 pCt., die Formel verlangt 14.94 pCt.

5. Kaliumphenyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{K} \text{C}_6\text{H}_5$ .

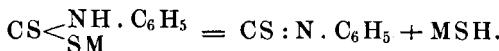
Dieses Salz scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Kaliumhydrat zu einer ätherischen Lösung von Schwefelkohlenstoff und Anilin in dünnen, langen weissen Krystallnadeln aus. Es ist in Wasser und

Alkohol sehr leicht löslich, in Aether löst es sich nicht. Eine Kaliumbestimmung ergab 18.8 pCt., die Formel verlangt 19.1 pCt. Dieses Salz zersetzt sich sehr leicht beim Erhitzen für sich, ebenso beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol.



Man erkennt leicht, dass bei der Weith'schen Methode zur Gewinnung der aromatischen Thioharnstoffe das Kaliumhydrat zunächst das Kaliumdithiocarbamat bildet und letzteres sich beim Kochen der Lösung in Thioharnstoff zersetzt.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumphenyldithiocarbamats liefert mit den Salzen vieler Metalle Niederschläge der betreffenden Metallverbindungen. So geben Kupfersalze einen dunkelgelben, Ferro-salze einen rothen, Cobalsalze einen grünen, Quecksilber- und Mangan-salze einen gelben Niederschlag. Diese Verbindungen zersetzen sich jedoch sofort langsam und riechen nach Phenylsenföl; kocht man sie mit Wasser, so zerfallen sie schnell in Metallsulfid und Phenylsenföl:



Die beste Methode zur Gewinnung von Phenylsenföl ist die folgende: eine wässrige Lösung von Ammoniumphenyldithiocarbamat wird mit Kupfersulfat versetzt und das Gemisch im Wasserdampfstrom destilliert. Die Ausbeute an Phenylsenföl ist die theoretische.

#### 6. Methylurethan der Phenylthiocarbaminsäure,



Ammoniumphenyldithiocarbamat setzt sich mit Methyljodid zu diesem Urethan um. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in grossen weissen Nadeln; es schmilzt bei 93.5°. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	52.46	52.01 pCt.
H	4.92	5.23 »
N	7.65	8.10 »

Diese Verbindung hat zuerst Will aus Methylthiocarbanilid und Schwefelkohlenstoff bekommen<sup>1)</sup>. Er giebt an, dass es in Blättchen krystallisiert und bei 87—88° schmilzt.

In ähnlicher Weise bekam ich ein Aethylurethan, welches bei 59.5° schmilzt.

Ich will noch erwähnen, dass sich aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff, Anilin und Tetramethylammoniumhydrat nach einigen Tagen eine Verbindung in gelben Nadeln ausscheidet,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 342.

welche bei 152 – 153° schmilzt. Diese Verbindung kann man aus heissem Alkohol umkrystallisiren, aber von Wasser wird sie zersetzt, indem sie sich in Thiocarbanilid verwandelt. Beim längeren Aufbewahren beginnt sie nach Phenylsenföl zu riechen. Dieser Körper ist kein Phenyldithiocarbamat. Ueber seine Constitution kann ich noch nichts sagen, da die Studien noch nicht beendigt sind.

## II. Versuche mit Toluidinen.

### 7. Ammonium-*p*-toluyldithiocarbamat, $\text{CS} \begin{cases} \text{NH. (1)C}_6\text{H}_4 \cdot (4)\text{CH}_3 \\ \text{S. NH}_4 \end{cases}$ .

Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff, *p*-Toluidin und wässrigem Ammoniak oder Ammoniumsulfid scheidet sich diese Verbindung in grossen gelblichen Prismen aus. Sie ist in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich wie die Phenylverbindung, indem sie sich in Di-*p*-toluylthioharnstoff verwandelt. Die freie *p*-Toluyldithiocarbaminsäure ist nicht beständig, sie zersetzt sich wie die entsprechende Phenylverbindung. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C <sub>8</sub>	48	47.84 pCt.
H <sub>12</sub>	6	6.23 »
N <sub>2</sub>	14	14.65 »
S <sub>2</sub>	32	32.20 »

### 8. Baryum-*p*-toluyldithiocarbamat, $\text{CS} \begin{cases} \text{NH. (1)C}_6\text{H}_4 \cdot (4)\text{CH}_3 \\ \text{S. Ba} \end{cases}$ .

Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff, *p*-Toluidin und wässrigem Baryumhydrat scheidet sich diese Verbindung in weissen Krystallnadeln aus. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie unlöslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich wie die entsprechende Phenylverbindung. Eine Baryumbestimmung ergab 27.35 pCt., welchen Werth auch die Formel verlangt.

### 9. Nickel-*p*-toluyldithiocarbamat, $\text{CS} \begin{cases} \text{NH. (1)C}_6\text{H}_4 \cdot (4)\text{CH}_3 \\ \text{S. Ni} \end{cases}$ .

Aus alkoholischer Lösung von Schwefelkohlenstoff, *p*-Toluidin und ammoniakalischem Nickelsulfat scheidet sich dieses Salz in braunen Krystallnadeln aus. Es löst sich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe, in Wasser ist es nicht löslich. Eine Nickelbestimmung ergab 14.17 pCt. Die Formel verlangt 13.86 pCt.

Methyl- und Aethylurethan wurden auch dargestellt, welche mit den Angaben von Will und Bilschowski vollkommen übereinstimmen.

10. Baryum-*m*-toluyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sba} \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (3) \text{CH}_3$ .

Aus alkoholischer Lösung von Schwefelkohlenstoff, *m*-Toluidin und wässrigem Bariumhydrat scheidet sich dieses Salz in weissen Krystallnadelchen aus. Es löst sich in Wasser, nicht in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich, indem es sich in Di-*m*-tolylthioharnstoff verwandelt. Eine Baryumbestimmung ergab 27.05 pCt., die Formel verlangt 27.35 pCt.

11. Nickel-*m*-toluyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sni} \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (3) \text{CH}_3$ .

Es scheidet sich in gelbbraunen glänzenden Blättchen ab. Eine Nickelbestimmung ergab 13.70 pCt., die Formel verlangt 13.86 pCt.

12. Methylurethan der *m*-Toluyldithiocarbaminsäure,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{SCH}_3 \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (3) \text{CH}_3$ .

Es entsteht aus Baryumsalz und Methyljodid; krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln; schmilzt bei 89°. Die Elementaranalyse zeigte:

Theorie	Versuch
C 54.8	54.3 pCt.
H 5.6	5.8 »

13. Baryum-*o*-toluyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sba} \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2) \text{CH}_3$ .

Es bildet weisse Krystallblättchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich und verwandelt sich in Di-*o*-tolylthioharnstoff. Eine Baryumbestimmung ergab 27.06 pCt., die Formel verlangt 27.35 pCt.

14. Nickel-*o*-toluyldithiocarbamat,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sni} \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2) \text{CH}_3$ .

Es bildet braune Krystallnadeln, welche in Wasser unlöslich sind, in Alkohol mit brauner Farbe sich auflösen. Nickel gefunden 13.44 pCt. Die Formel verlangt 13.86 pCt.

15. Methylurethan der *o*-Tolylthiocarbaminsäure,  
 $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2) \text{CH}_3$ .

Es entsteht aus dem Baryumsalz und Methyljodid. Krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln; es schmilzt bei 132°. Die Elementaranalyse zeigte:

	Theorie	Versuch
C	54.82	54.61 pCt.
H	5.58	5.80 »
N	7.11	7.54 »

### III. Versuche mit Naphthylaminen.

#### 16. Baryum- $\alpha$ -naphtyldithiocarbamat, $$\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sba.} \end{matrix} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff,  $\alpha$ -Naphthylamin und wässrigem Baryumhydrat scheidet sich dieses Salz in weissen Krystallnadeln aus. Es löst sich weder in Wasser noch in Alkohol; beim Erhitzen verwandelt es sich in Di- $\alpha$ -naphthylthioharnstoff. Eine Baryumbestimmung ergab 23.82 pCt., die Formel verlangt 23.91 pCt.

#### 17. Nickel- $\alpha$ -naphtyldithiocarbamat, $$\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sni.} \end{matrix} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Aus alkoholischer Lösung von Schwefelkohlenstoff,  $\alpha$ -Naphthylamin und ammonikalischem Nickelsulfat scheidet sich dieses Salz in gelbbraunen Nadeln aus. Es ist in Wasser nicht löslich, in Alkohol löst es sich mit brauner Farbe auf. Eine Nickelbestimmung ergab 12.06 pCt. Die Formel verlangt 11.93 pCt.

#### 18. Baryum- $\beta$ -naphtyldithiocarbamat, $$\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sba.} \end{matrix} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Es bildet gelbliche Krystallblättchen, welche in Wasser und in Alkohol unlöslich sind. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Di- $\beta$ -naphthylthioharnstoff. Eine Baryumbestimmung ergab 23.95 pCt., die Formel verlangt 23.91 pCt.

#### 19. Nickel- $\beta$ -naphtyldithiocarbamat, $$\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Sni.} \end{matrix} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Es bildet braungelbe glänzende Krystallnadeln, welche in Wasser unlöslich sind, in Alkohol sich mit brauner Farbe auflösen. Eine Nickelbestimmung ergab 11.62 pCt., die Formel verlangt 11.93 pCt.

Chem. Laboratorium an der Königl. serb. Hochschule.