

351. A. Hugershoff: Beobachtungen bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. August.)

Bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe nach der von A. W. Hofmann¹⁾ beim Anilin entdeckten Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Amin ist bekanntlich in den meisten Fällen der Reactionsverlauf ein sehr langsamer. Um Diphenylthioharnstoff darzustellen, ist es nöthig, das Gemisch von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol 12 Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen. Bei einigen Aminen ist ein schnellerer Reactionsverlauf beobachtet worden, die meisten geben aber erst nach tagelangem Erhitzen genügende Ausbeuten von Thioharnstoff.

Dennstedt²⁾ fand z. B., dass bei der Darstellung des von Otto³⁾ zuerst erhaltenen *p*-Dibromdiphenylthioharnstoffs aus *p*-Bromanilin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff die Reaction nach acht-tägigem Erhitzen noch nicht vollendet war. Erst durch Zusatz von Natronlauge liess sich der Thioharnstoff in kürzerer Zeit gewinnen. Diesen Zusatz von Natriumhydroxyd hatte schon Weith⁴⁾ beim Sulfocarbanilid angewandt. Doch ist die Ausbeute nach dieser Methode nicht befriedigend, man erhält nur 60—70 pCt. der Theorie⁵⁾.

Als vor einiger Zeit im hiesigen agr.-chem. Institut Sulfocarbanilid nach der älteren Methode hergestellt wurde, bemerkte ich, dass schon nach etwa 2 Stunden langem Erhitzen sich merkliche Mengen des Thioharnstoffes abgeschieden hatten. Nach 2—3 Stunden weiteren Erhitzens war die Reaction schon beendigt. Eine fast quantitative Ausbeute des Thioharnstoffes wurde erhalten. Bei Wiederholung fand ich jedoch ein anderes Resultat. Das Gemisch von Schwefelkohlenstoff, Anilin und Alkohol gab nach 17 Stunden langem Erhitzen kaum die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Zufällig war beim zweiten Versuche Schwefelkohlenstoff, welcher durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt worden war, beim ersten Versuch hingegen roher Schwefelkohlenstoff verwendet worden. Letzterer hatte sich durch längeres Stehen an einem hellen Orte gelb gefärbt und braune Flocken abgeschieden.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 57, 266.

²⁾ Dennstedt, diese Berichte 13, 230.

³⁾ Otto, diese Berichte 2, 409.

⁴⁾ Weith, diese Berichte 6, 967.

⁵⁾ Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. 2. Aufl., S. 185.

In Gmelin-Kraut's Handbuch¹⁾ findet man die Angabe, dass durch die Zersetzung, die der Schwefelkohlenstoff durch die Einwirkung des Lichtes erfährt, Schwefel in Lösung gehen soll. Es lag also nahe, einmal festzustellen, ob der Schwefel oder ein anderes Zersetzungssproduct die Ursache der Reactionsbeschleunigung bei der Darstellung von Thiocarbanilid war.

Schon ein Versuch im Reagensglase war ausschlaggebend. Erhitzt man Anilin mit reinem Schwefelkohlenstoff und Alkohol, so entweicht fast kein Schwefelwasserstoff. Bleipapier wird kaum verändert. Fügt man dann aber gepulverten Stangenschwefel hinzu, so entsteht eine heftige Schwefelwasserstoff-Entwickelung.

Ich konnte durch einstündiges Erhitzen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol unter Zusatz von etwa 10 pCt. Schwefel Diphenylthioharnstoff in quantitativer Menge erhalten.

Da letzterer in Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich ist, lässt er sich durch Waschen mit demselben von Schwefel befreien und direct ohne weiteres Umkrystallisiren in tadelloser Reinheit gewinnen.

Andere Amine reagiren bei Gegenwart von Schwefel gleichfalls sehr lebhaft mit Schwefelkohlenstoff. Ich erhielt z. B. auf diese Weise den oben erwähnten Thioharnstoff des *p*-Bromanilins durch 2—3-stündiges Erhitzen.

o- und *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin, *p*-Amidophenol, α - und β -Naphtylamin konnten durch 1—2 Stunden langes Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Alkohol im Wasserbade quantitativ in die betreffenden Thioharnstoffe verwandelt werden.

Zwischenproduct der Reaction.

Als ich bei der Darstellung des von Sell²⁾ zuerst beschriebener *p*-Ditolylthioharnstoffes zum Gemisch von *p*-Toluidin und Schwefelkohlenstoff Schwefel hinzufügte, färbte sich die Mischung gelb und erstarnte nach wenigen Augenblicken unter Erwärmung zu einem dicken Krystallbrei. Gleichzeitig begann eine Schwefelwasserstoff-Entwickelung, welche beim Erwärmen sehr heftig wurde. Durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, in welchem der ausgeschiedene Körper unlöslich war, liess er sich einigermaassen rein erhalten. Er bestand aus weichen, seidenähnlichen, farblosen, schuppigen Krystallen, die bei 54° unter Zersetzung schmolzen. Schon in der Kälte wird er

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie. 6. Aufl., I. Bd. 2. Abth., S. 224.

²⁾ Sell, Ann. d. Chem. 126, 160.

von Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Umkristallisation des Körpers war der grossen Zersetzungshälfte nicht möglich. Bei längerem Liegen an der Luft geht er allmählich in den *p*-Ditolylthioharnstoff unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel über. Es liess sich vermuten, dass dieses Product das noch unbekannte *p*-tolylthiocarbaminsaure *p*-Toluidin von der Formel

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$
war.

Die Analysen bestätigten diese Vermuthung.

Ber. C 62.07, H 6.2, N 9.65, S 22.07.

Gef. » 61.76, » 6.13, » 9.42, » 22.05.

Derartige dithiocarbaminsaure Salze sind in der aliphatischen Reihe bekanntlich die Einwirkungs-Producte von Schwefelkohlenstoff auf die betreffenden Amine. In der aromatischen Reihe bilden dieselben jedoch eine Ausnahme.

So erhielt ich z. B. das *p*-phenetylthiocarbaminsaure *p*-Phenetidin¹) aus *p*-Phenetidin und Schwefelkohlenstoff. Dieses ist in der Kälte für einige Stunden beständig und riecht frisch bereitet nicht nach Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz von Schwefel treten hierbei genau dieselben Erscheinungen auf, die beim Additionsproduct von Schwefelkohlenstoff und *p*-Toluidin beobachtet wurden. Setzt man nämlich der weissen voluminösen Fällung, welche beim Zusammengießen von *p*-Phenetidin und Schwefelkohlenstoff in Äther entsteht, Schwefel hinzu, so tritt sofort Gelbfärbung und eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

Mit aliphatischen dithiocarbaminsauren Salzen, die bekanntlich zur Ueberführung in die Thioharnstoffe²) einer Erhitzung mit Alkohol auf 110—120° bedürfen, scheint der Schwefel gleichfalls einen Reactionsverlauf in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur zu bewirken. In der That wird das frisch gefällte, weisse, äthyldithiocarbaminsaure Aethylamin durch Schwefel gelb gefärbt und zersetzt sich schon in der Kälte unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung, während es sonst verhältnissmässig beständig ist.

Versuch, die Wirkung des Schwefels zu erklären.

Es ist nicht leicht, diese eigenthümliche Wirkung, welche der Schwefel hervorruft, zu erklären. Man könnte wohl annehmen, dass durch eine Spur Schwefelwasserstoff die Reaction eingeleitet würde. Intermediär konnte vielleicht die hypothetische Trithiokohlensäure oder ein ähnliches Product entstehen, welches mit Anilin resp. anderen

¹) Hugershoff, Diss. Heidelberg 1894, S. 39.

²) A. W. Hofmann, diese Berichte 1, 26.

Aminen sofort wieder Schwefelwasserstoff unter Bildung des Thioharnstoffes frei machte etc. Dann müsste man aber durch Erhitzen von einem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Gemisch von Amin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol den gleichen, wenn nicht einen besseren Erfolg wie mit Schwefel erzielen. Ein solches Gemisch giebt aber erst nach etwa 6 Stunden langem Erhitzen eine befriedigende Ausbeute des Thioharnstoffes. Hier ist diese geringe Reactions-Beschleunigung vielmehr darauf zurückzuführen, dass der Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung des gewöhnlichen Anilins, welches in den meisten Fällen durch Oxydationsproducte gefärbt ist, oxydiert wird und dabei freien Schwefel abscheidet, welcher dann die wirkliche Ursache der Reactions-Beschleunigung ist. Dass eine solche Oxydation des Schwefelwasserstoffes grosse Wahrscheinlichkeit besitzt, zeigt die Thatsache, dass das Gemisch von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol beim Einleiten von Schwefelwasserstoff heller wird.

Ein intermediäres Product wie die Trithiokohlensäure ist demnach wohl ausgeschlossen; denn wie aus dem soeben beschriebenen Versuche ersichtlich, ist zweifellos der Schwefel und nicht der Schwefelwasserstoff die Ursache des Eintretens der Reaction.

Es drängt sich nun leicht die Frage auf, ob reiner Schwefelkohlenstoff im Stande ist, mit Aminen unter Bildung von Thioharnstoffen zu reagiren.

Diese Frage lässt sich nicht direct beantworten, da der Schwefelkohlenstoff, wie längst bekannt, schon durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt wird und Schwefel abscheidet. Lässt man reinen Schwefelkohlenstoff einige Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt stehen, so lassen sich durch Schütteln mit Quecksilber schon merkliche Mengen Schwefel nachweisen. Beim Stehen an einem dunklen Orte hält sich dagegen der Schwefelkohlenstoff längere Zeit unzersetzt.

Man müsste also, um auf die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Amine zurückzukommen, an einem hellen Orte in kürzerer Zeit den Thioharnstoff gewinnen können, als an einem dunkleren Orte.

Entsprechende Versuche wurden mit Anilin angestellt und ergaben, dass bei Anwendung von reinem Schwefelkohlenstoff die Reaction bei Tageslicht schon in 12 Stunden, in der Dunkelheit jedoch erst nach drei Tagen beendigt war.

In beiden Fällen liess sich freier Schwefel als Reactions-product, wenn auch in geringer Menge, nachweisen.

Demnach wäre wohl endgültig nachgewiesen, dass eine Thioharnstoffbildung aus Schwefelkohlenstoff und Amin sich nur bei Gegenwart von Schwefel vollzieht. Entsteht, wie bei einigen aromatischen Aminen gefunden wurde, zuerst ein dithiocarbaminsaures Salz, so be-

wirkt erst der Schwefel eine Schwefelwasserstoff-Entwickelung resp. die Ueberführung in den Thioharnstoff.

Auch bei den aliphatischen Aminen scheint, wie beim Aethylamin gefunden wurde, dieses der Fall zu sein.

Die geringe Menge Schwefel, die zur Thioharnstoff-Bildung notwendig ist, lässt schliessen, dass vielleicht zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches sofort wieder Schwefel unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoff-Abspaltung frei macht etc. Es scheint also eine sogenannte katalytische Wirkung vorzuliegen.

Ich halte diese Arbeit noch nicht für abgeschlossen, sondern werde dieselbe nach den verschiedensten Richtungen hin fortsetzen.

352. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber die Ketone des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 10. August.)

Wenn zwei Benzolkerne durch zwei Methingruppen zu einem neuen sechsgliedrigen Ring gebunden werden: so erhalten wir die für das Anthracenmolekül charakteristische Structurformel. Wird dann ein Wasserstoffatom durch einen Säurerest substituirt, so sind bekanntlich drei Isomere denkbar, je nachdem sich die entsprechende CH-Gruppe, in welcher der Ersatz des Wasserstoffs stattgefunden, in der α -, β -, γ -Stellung befindet. Unsere Arbeit soll die Kenntniss solcher Ketone anbahnen, um dann die Isomeriefrage weiter studiren zu können.

Wir benützten die bekannte Methode von Friedel und Craft zur Darstellung der Ketone, indem wir, einer Angabe von Elbs¹⁾ folgend, die theoretisch erforderliche Menge Chloraluminium, welches nach Gattermann bereitet war, in einer Lösung des Anthracens in viel Schwefelkohlenstoff suspendirten. Nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden war, wurde die entsprechende Menge Chlorbenzoyl langsam eingetragen, oder besser mittels Scheidetrichter zu tropfen gelassen. Es entweicht bald Salzsäure, deren Menge beim nachträglichen Erhitzen auf dem Wasserbade erheblich zunimmt. Die Farbe des nach der Destillation zurückgebliebenen Kolbeninhalts war schwarz. Derselbe wurde zunächst mit feuchter Luft, dann durch Wasser zersetzt. Man erhält so ein schmieriges, schwarzbraunes Product, welches zunächst mit Wasser gewaschen, dann an der Luft getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich in Alkohol, Benzol, Chloro-

¹⁾ Synthetische Darstellungsmethoden von Kohlenstoffverbindungen II, 142.