

In vorstehenden Reductionsversuchen des Myrcens haben wir eine neue interessante Bestätigung der Regel über die Anlagerung von Wasserstoff an die Endpunkte bei conjugirten doppelten Bindungen erhalten; aber fernerhin haben wir in dieser Reductionsmethode ein neues Hülfsmittel zur Lösung von gewissen Constitutionsfragen in der Terpenreihe, ob nämlich die vorhandenen doppelten Bindungen benachbart stehen oder nicht.

478. A. Hugershoff: Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe.

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

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Es seien die Arbeiten von Otto¹⁾, Hofmann²⁾, Beilstein und Kurbatow³⁾, Claus⁴⁾ und Mac Gowen⁵⁾ erwähnt.

Diese Autoren haben ihre Versuche, jedenfalls um eine locale Einwirkung zu verhindern, sämmtlich so angestellt, dass sie das Halogen mit einer alkoholisch-wässrigen oder eisessigsauren Lösung der Substanz in Reaction brachten.

Die Resultate, die erhalten wurden, waren sehr verschieden, je nachdem das Halogen auf den einfachen Thioharnstoff oder auf substituirte Thioharnstoffe einwirkte. So reagirte z. B. Brom auf den gewöhnlichen Thioharnstoff unter Bildung eines gelb gefärbten, sehr zersetzbaren Productes, welches von Claus als ein Bromadditionsproduct geschildert wird. Diphenylthioharnstoff hingegen giebt, mit Brom behandelt, nach Otto Bromsubstitutionsproducte des Diphenylharnstoffs, wobei also der Schwefel entfernt wird.

Dieses verschiedenartige Verhalten des Thioharnstoffs einerseits und andererseits des Diphenylthioharnstoffs fällt auf und lässt vermuten, dass auch bei den substituirten Thioharnstoffen die intermediäre Bildung von Bromproducten stattfindet, welche im Entstehungszustande durch das Verdünnungsmittel (Alkohol, Wasser oder Eisessig) unter gleichzeitiger Mitwirkung von Brom in bromsubstituirte

¹⁾ Otto, diese Berichte 2, 409 [1869].

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 453 [1869].

³⁾ Beilstein und Kurbatow, diese Berichte 7, 730, 1489, 1650 [1874]. Ann. d. Chem. 176, 51 [1875].

⁴⁾ Claus, diese Berichte 7, 235 [1874]. Ann. d. Chem. 179, 139.

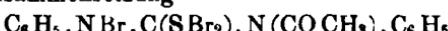
⁵⁾ G. Mac Gowen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 188 [1886]. Chem. Soc. 51, 378 [1887].

Harnstoffderivate übergeführt werden. Die von Claus beobachtete Zersetzung des Bromthioharnstoffs beim Erhitzen mit Alkohol resp. Wasser scheint zu Gunsten dieser Anschauung zu sprechen.

Um nun einer solchen secundären Reaction vorzubeugen, versuchte ich ein Lösungsmittel für die Thioharnstoffe zu finden, welches gegen Halogene sowohl als auch gegen die Thioharnstoffe selbst indifferent ist. Derartige Lösungsmittel sind z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. Am geeignetsten von diesen erwies sich das Chloroform.

Wie ich fand, entstehen nun durch Behandeln der Lösungen verschiedener Thioharnstoffe (sowohl der mono-, als auch der di- und tri-substituierten) in Chloroform mit Brom keine bromsubstituierten Harnstoffderivate, sondern schöne, gelb bis roth gefärbte, krystallinische Bromthioharnstoffderivate.

So entstand z. B. aus dem Acetyl diphenylthioharnstoff ein Bromid, welches die Zusammensetzung



hatte. Näheres hierüber findet man in der folgenden Abhandlung.

Diese Bromderivate sind jedoch nicht als einfache Bromadditionsprodukte aufzufassen, da sie sämmtlich unter Bromwasserstoff-Entwicklung entstehen.

Auch mit Jod wurden mit einigen Thioharnstoffen dunkel gefärbte, Jod-haltige Substanzen erhalten, welche gleichfalls unter Jodwasserstoff-Abspaltung zu Stande kommen.

Es hat sich nun gezeigt, dass in den bis jetzt untersuchten Fällen keineswegs identische Producte entstehen, wenn die Behandlung der Thioharnstoffe mit Halogenen zuerst in Chloroformlösung vollzogen wird und die entstehenden Halogenproducte mit Alkohol resp. Wasser behandelt werden, oder wenn die Thioharnstoffe direct in alkoholischer Lösung halogenirt werden.

Entsprechende Versuche habe ich mit Hrn. stud. J. Peim zunächst bei den aromatischen, monosubstituierten Thioharnstoffen mit Brom angestellt. Die Resultate dieser Untersuchung seien hier vorläufig beim Phenylthioharnstoff kurz besprochen.

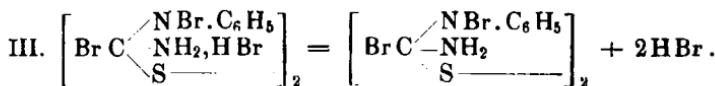
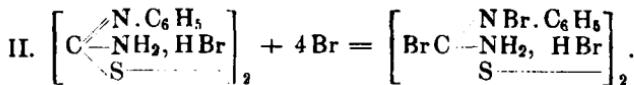
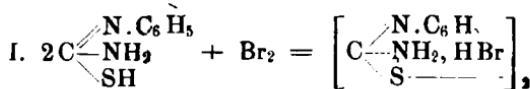
A. Bromirung von Phenylthioharnstoff in Chloroform-Lösung.

**Tetrabromid des Carbaminophenyliminodisulfides oder
Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid,**



Phenylthioharnstoff giebt, in Chloroform-Lösung bromirt, unter beträchtlicher Erwärmung und lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung

ein gelbroth gefärbtes Bromadditionsproduct des dem Phenylthioharnstoff entsprechenden Disulfides nach folgenden Reactionen:



Wie durch diese Gleichungen ausgedrückt ist, reagirt der Phenylthioharnstoff in seiner tautomeren Form, $\text{C} \begin{cases} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{SH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, und bildet

zunächst ein Oxydationsproduct, das entsprechende Disulfid (Gleichung I). Dieses, oder vielmehr das bromwasserstoffsäure Salz desselben, nimmt durch Addition 2 Mol. Brom auf (Gleichung II) und geht darauf unter Abspaltung der beiden salzbildenden Bromwasserstoff-Moleküle in das Bromadditionsproduct des Carbaminophenyliminodisulfides über.

Die Richtigkeit dieses Reactionsverlaufes ergiebt sich durch das Experiment. Das bromwasserstoffsäure Salz des Disulfides lieferte, in Chloroform suspendirt, beim Bromiren unter Abspaltung von Bromwasserstoff dasselbe Bromproduct wie der Phenylthioharnstoff.

Die Ausbeute an Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid war eine nahezu quantitative. Aus 30 g Phenylthioharnstoff, gelöst in 300 ccm Chloroform, und 54 g Brom (theoretische Menge: 48 g), welche mit etwas Chloroform verdünnt wurden, wurden 63 g erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 208° unter Zersetzung.

0.1075 g Sbst.: 0.1283 g AgBr. — 0.1380 g Sbst.: 0.1642 g AgBr. — 0.1747 g Sbst.: 0.1880 g BaSO₄. — 0.1742 g Sbst.: 0.1830 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₂S₂Br₄. Ber. Br 51.44, S 10.29.

Gef. » 50.78, 50.63, » 10.82, 10.45.

Beim Liegen an der Luft zersetzt sich dieses Bromproduct allmählich, indem es Brom verliert; aus diesem Grunde stimmen die Analysen nicht so gut, wie man erwarten sollte.

Carbaminophenyliminodisulfid,
C₆H₅.N:C(NH₂).S.S.C(NH₂):N.C₆H₅.

Trägt man das Bromproduct in wässrige, schweflige Säure ein, so löst es sich darin auf. Natronlauge fällt aus dieser Lösung das Carbaminophenyliminodisulfid als weissen, anfangs käsigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag aus. Dieses Disulfid löst sich

in viel heissem Wasser und krystallisiert daraus in perlmuttenglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 128° .

0.1796 g Sbst.: 0.2750 g BaSO_4 . — 0.2913 g Sbst.: 0.0541 g N.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. S 21.19, N 18.42.

Gef. • 21.02, • 18.54.

Molekulargewichtsbestimmungen:

I. 0.2688 g Substanz gaben nach der Methode der Siedepunkterhöhung mit dem Landsberger-Riiber'schen Apparat ausgeführt, eine Siedepunkterhöhung von 0.210. Menge des Benzols = 12.70 g.

II. 0.5290 g Sbst. in 13.2 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.370.

Ber. M 302. Gef. M 290, 289.

Dieses Disulfid-Carbaminophenyliminod sulfid ist, wie die Muttersubstanz, das Carbaminoiminodisulfid, welches Storch¹⁾ und Mac Gowan²⁾ durch Oxydation des Thioharnstoffes mit Jod, Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat erhalten haben, eine Base. Es löst sich in Säuren und bildet damit Salze. Auch konnte das Platinchloriddoppelsalz dargestellt werden.

Das salzaure Salz krystallisiert in kurzen Stäbchen, löst sich leicht in Wasser oder Alkohol und schmilzt bei 236° .

0.3104 g Sbst.: 0.2384 g AgCl .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.00.

Platindoppelsalz. Dieses fällt als gelbes krystallinisches Pulver aus, wenn die wässrige Lösung des salzauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in heissem Wasser und krystallisiert daraus in schönen goldgelben Tafeln.

0.1999 g Sbst.: 0.0549 g Pt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.46.

Carbaminobromphenyliminodisulfid,

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Das Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid löst sich beim Suspensions in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf; dieselbe hinterlässt beim Verdampfen des Wassers ein Gemisch zweier Salze, deren Basen, durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser trennen liessen. Die in heissem Wasser lösliche Base erwies sich als das Carbamino-phenyliminodisulfid, während die andere, in heissem Wasser nahezu unlösliche Base, das Bromsubstitutionsproduct der Ersteren, nämlich das Carbaminobromphenyliminodisulfid, darstellte. Letzteres schmilzt bei $209 - 211^{\circ}$ und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form

¹⁾ Storch, M. 11, 458.

²⁾ Mac Gowan, Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 190.

weisser, filziger Nadeln, ist wenig löslich in Benzol und unlöslich in Ligroin.

0.2200 g Sbst.: 0.1803 g AgBr. — 0.2718 g Sbst.: 0.2781 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂N₄Br₂S₂. Ber. Br 34.78, S 13.91.

Gef. » 34.87, » 13.79.

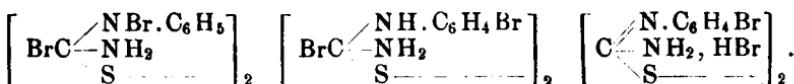
Das bromwasserstoffsaure Salz des Carbaminobromphenyliminodisulfides ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in Form weisser Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 261—263°.

0.1889 g Sbst.: 0.2280 g AgBr. — 0.2490 g Sbst.: 0.1864 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₄Br₄S₂. Ber. Br 51.44, S 10.29.

Gef. » 51.43, » 10.27.

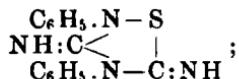
Der Uebergang des Bromcarbaminophenylbromaminodisulfides in das bromwasserstoffsaure Salz des Carbaminobromphenyliminodisulfides ist ein intramolekularer. Er findet statt durch Austausch der am Stickstoff befindlichen Bromatome gegen die Wasserstoffatome der Benzolreste, ein Vorgang, welcher bereits von Chattaway und Orton bei den Stickstoffbromiden der acetylirten, primären, aromatischen Basen beobachtet worden ist. Die noch an den Kohlenstoffatomen befindlichen Bromatome treten darauf mit den Wasserstoffatomen aus, welche an die Stellen getreten sind, an welchen anfangs die in den aromatischen Kern eingetretenen Bromatome sich befanden, und die beiden so entstandenen Bromwasserstoffmoleküle verbinden sich dann mit dem bromsubstituierten Disulfide unter Bildung eines Salzes. Folgendes Schema möge den Vorgang ausdrücken:



B. Bromirung von Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung.

Wird Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung bromirt, dann entsteht unter Austritt eines Schwefelatoms ein Derivat einer Körperklasse, welches sich ableitet von einem Product, welches Hector durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylthioharnstoff erhalten hat.

Nach Hector's neuester Anschauung besitzt dieser Körper die folgende Constitution:



er wäre dann nach Widmann's Nomenclatur als ein Derivat des Miazthiols anzusehen.

Brom-diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiol,



Dieser Körper wird auf folgende Weise erhalten. 5 g Phenylthiobarnstoff werden in etwa 100 g Alkohol gelöst und hierzu 20 g Brom in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Farbe des Broms verschwindet anfangs, und es entsteht eine milchige Trübung (Schwefel), die bei weiterem Bromzusatz verschwindet. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse (5.5 g), welche, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei $242 - 244^{\circ}$ schmilzt. Dieser Körper ist das bromwasserstoffsaure Salz des Bromdiphenyl-diimino-tetrahydromiazthiols.

0.1994 g Sbst.: 0.1080 g BaSO_4 . — 0.1964 g Sbst.: 0.1722 g AgBr .
0.3063 g Sbst.: 0.0389 g N.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{BrS.HBr}$. Ber. S 7.57, Br 37.38, N 13.08.
Gef. » 7.43, » 37.30, » 12.68.

Durch Natronlauge konnte aus diesem Salze die freie Base isolirt werden. Letztere ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und löst sich schwer in heissem Wasser. Leichter löst sie sich in der Wärme in Benzol und Alkohol. Fast unlöslich ist sie in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 172° .

0.2374 g Sbst.: 0.1614 g BaSO_4 . — 0.1902 g Sbst.: 0.1022 g AgBr . — 0.3866 g Sbst.: 0.0605 g N.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Br.S}$. Ber. S 9.22, Br 23.05, N 16.13.
Gef. » 9.23, » 22.86, » 15.66.

Die soeben beschriebene Base, resp. das bromwasserstoffsaure Salz derselben, entsteht auch, wenn das von Hector beschriebene Oxydationsproduct des Phenylthiobarnstoffs in alkoholischer Lösung bromirt wird. Es lässt sich aber nicht durch Bromiren von Carbaminophenyliminodisulfid in alkoholischer Lösung erhalten; denn Letzteres liefert nur das bromwasserstoffsaure Salz des Bromcarbamino phenylbromaminodisulfides. Eine Oxydation resp. Abspaltung von Schwefel findet nicht statt, woraus sich ergiebt, dass das Carbaminophenyliminodisulfid nicht als Zwischenproduct der Reaction von Brom auf Thioharnstoff in alkoholischer Lösung sich bildet.

Eine genauere Beschreibung der Reaction von Halogen auf Thioharnstoffe in indifferenten Lösungsmitteln, sowohl wie in alkoholischen oder wässrigen Lösungen soll später erfolgen.