

121. J. v. Braun: Zur Kenntniss der Thiuramdisulfide
und Isothiuramdisulfide. I.

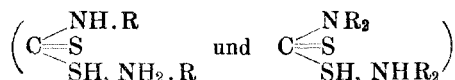
Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

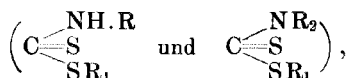
Vor einiger Zeit¹⁾ machte ich eine kurze Mittheilung über das Verhalten eines Gemisches von aromatischen Aminen und Schwefelkohlenstoff gegen Oxydationsmittel. Die dabei erhaltenen Resultate führten mich zu der Annahme, dass ein solches Gemisch $2\text{NH}_2.\text{R} + \text{CS}_2$ sich bei der Oxydation so verhält, als hätten sich die Componenten

zu dem dithiocarbaminsauren Salz $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH.R} \\ \text{S} \\ \text{SH, NH}_2.\text{R} \end{smallmatrix}$ verbunden, dessen

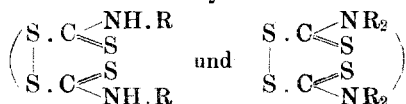
Sulphydrylgruppe der Oxydation anheimfällt. Weitere Versuche haben diese Annahme bestätigt und mich zu einer eingehenderen Untersuchung der Salze der Dithiocarbaminsäuren



deren Ester



und der aus den Salzen durch Oxydation entstehenden Disulfide



geführt. Ueber den ersten Theil dieser Untersuchung, bei der ein Theil der Versuche von Hrn. Rumpf ausgeführt worden ist, sei im Folgenden berichtet.

Ueber das Verhalten der dithiocarbaminsauren Salze gegen Oxydationsmittel lagen bis vor Kurzem dreierlei Angaben vor. Die

älteste, die sich auf das nicht substituirte Salz $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \\ \text{SH, NH}_3 \end{smallmatrix}$ bezieht,

stammt von Debus²⁾, dem es gelang, durch Einwirkung von Halogenen das Ammoniumdithiocarbamat in das Thiuramdisulfid

$\begin{smallmatrix} \text{S.C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix} \\ \text{S.C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$, überzuführen; an diese Angabe schliesst aus späterer

Zeit eine von Grodzki³⁾ an, der in analoger Weise das Diäthyl-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2726 [1900]. ²⁾ Ann. d. Chem. 73, 27 [1850].

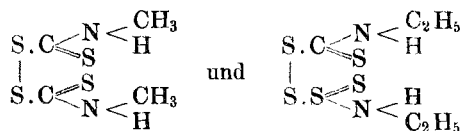
³⁾ Diese Berichte 14, 2754 [1881].

aminsalz der Diäthylthiocarbaminsäure in das tetraäthylirte Thiuramdisulfid überführte, und eine von Ehrenberg¹⁾, der auf demselben Wege aus dem piperidylthiocarbaminsauren Piperidin das Piperidylthiuramdisulfid erhielt.

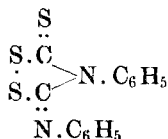
Weniger durchsichtig war das Resultat, welches A. W. Hofmann²⁾ bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Jod auf Alkylaminsalze der monoalkylierten Dithiocarbaminsäuren erhielt: bekanntlich bilden sich unter den von Hofmann innegehaltenen Bedingungen Senföle, und nebenbei entstehen, wie später Rudnew³⁾ am Aethylamin zeigte, symmetrische, dialkylierte Sulfoharnstoffe. Abweichend hiervon fand schliesslich Losanitsch⁴⁾, dass phenyldithio-

carbaminsaures Ammonium, $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{SH, NH}_3 \end{array}$, mit Jod vorzugsweise Disphenylsulfoharnstoff, und daneben einen Körper bildet, den er als das Sulfanhydrid der Phenyldithiocarbaminsäure, $\text{S} < \begin{array}{l} \text{CS.NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CS.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$, ansah.

Zu diesen Angaben gesellte sich in den letzten Jahren schliesslich noch eine von Freund, die in dessen schöner Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Brom auf Senföle«⁵⁾ enthalten ist und zu Beginn der vorliegenden Arbeit übersehen wurde. Freund fand, dass methyl- und äthyl-dithiocarbaminsaures Methyl- resp. Aethylamin durch Brom in die Disulfide



übergeführt werden, die er nicht eingehender untersuchte, und dass ferner der durch Oxydation des phenyldithiocarbaminsauren Ammoniums entstehende Körper nicht das Anhydrid der Phenyldithiocarbaminsäure, sondern das um zwei Wasserstoffatome ärmere Disulfazolidinderivat



darstellt.

Das Resultat der vorliegenden, sich auf eine grössere Anzahl primärer und secundärer Basen erstreckenden Untersuchung ist, dass

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 129 [1887].

²⁾ Diese Berichte 2, 452 [1869].

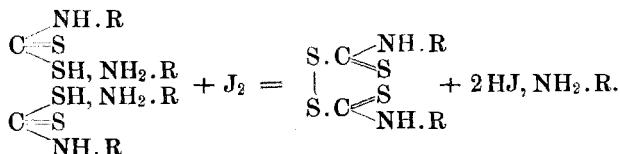
³⁾ Diese Berichte 11, 987 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3021 [1891].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 285, 154 [1895].

die Verknüpfung zweier Moleküle des dithiocarbaminsauren Salzes unter Wegnahme des Wasserstoffs der Sulfhydrylgruppen höchstwahrscheinlich den normalen Oxydationsverlauf bei allen Dithiocarbamaten darstellt: sicher nachgewiesen ist dieser Verlauf bei allen denjenigen Salzen, die sich von secundären (aliphatischen und aromatischen) Basen ableiten, und bei denjenigen Derivaten primärer Basen, in denen der Stickstoff nicht unmittelbar mit einem Benzol- oder Naphtalin Kern in Verbindung steht. Aus allen diesen Salzen lassen sich bei mehr oder weniger vorsichtigem Arbeiten durch gelinde Oxydation die entsprechenden primären Oxydationsproducte — die Thiuramdisulfide — isoliren; beim Anilin und dessen Derivaten, ferner beim Naphtylamin gelang zwar die Isolirung der entsprechenden Verbindungen nicht, doch lässt sich auf Grund einer ziemlich weit gehenden Analogie deren vorübergehende Existenz annehmen.

Die so gewonnenen Disulfide lassen sich bezüglich ihrer Beständigkeit in zwei Gruppen eintheilen: diejenigen, die am Stickstoff keinen Wasserstoff enthalten, sich also von secundären Aminen ableiten, sind indifferente Körper, die ohne Zersetzung eine Temperaturerhöhung vertragen, auch beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien nur schwer zersetzt werden; diejenigen dagegen, die aus primären Basen gewonnen werden und an jedem Stickstoffatom ein Wasserstoffatom tragen, zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus und werden sowohl durch chemische Eingriffe, wie auch durch Temperaturerhöhung leicht verändert. Diesem Verhalten muss bei der Darstellung Rechnung getragen werden: während man die tetraalkylirten Thiuramdisulfide mit grösster Leichtigkeit und ohne besondere Vorsicht gewinnen kann, indem man zu der wässrigen oder alkoholischen Lösung des secundären Amins und Schwefelkohlenstoffs ein Oxydationsmittel (Jod, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpersulfat u. s. w.) zusetzt, muss man bei der Darstellung der dialkylirten Verbindungen mit grosser Vorsicht verfahren und sowohl jede Steigerung der Temperatur, als auch jeden Ueberschuss an Oxydationsmittel vermeiden. Am allergeeignetsten erwies sich hier die Anwendung von Jod: die eiskalte Lösung von 2 Mol. Gew. Amin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff in Alkohol wird langsam, unter beständiger Kühlung mit einer alkoholischen Lösung von 1 Atom-Gew. Jod versetzt, worauf das gebildete Disulfid nach kurzer Zeit auskrystallisirt, oder eventuell auf Zusatz von Eiswasser ausgefällt wird. In der Lauge findet sich das Jodhydrat des Amins vor:



Die bis jetzt erhaltenen, tetraalkylirten Thiuramdisulfide sind sämtlich farblos und fest; ihr Schmelzpunkt liegt um so tiefer, je grösser die am Stickstoff befindlichen Kohlenstoffketten sind; unter den Derivaten hochmolekularer secundärer Basen wird man möglicher Weise auf solche stossen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Dafür sprechen Beobachtungen an dialkylirten Thiuramdisulfiden: die niederen Glieder sind hier ebenfalls feste, farblose Körper, die höheren gelbliche Flüssigkeiten von syrupartiger Consistenz, die sich auch bei starker Abkühlung nicht in fester Form erhalten lassen.

Tetramethyl-thiuramdisulfid, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}-]_2$, scheidet sich momentan ab, wenn man eine alkoholische Lösung des dimethyldithiocarbaminsauren Dimethylamins, welches unter starker Erwärmung aus Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff entsteht mit einem der erwähnten Oxydationsmittel behandelt. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform. Aus Chloroform-Alkohol erhält man ihn in kleinen, weissen Kryställchen vom Schmp. 146° .

0.1724 g Sbst.: 17.05 ccm N (16° , 761 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.55.

Tetrapropyl-thiuramdisulfid, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}-]_2$, bildet sich in analoger Weise aus dem bei 117° schmelzenden dipropyldithiocarbaminsaurem Dipropylamin. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 50° .

0.1586 g Sbst.: 10.4 ccm N (14° , 761 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 7.95. Gef. N 7.72.

Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid, $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}.\text{CS}.\text{S}- \right]_2$,

entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff mit Jod oder einem der anderen Oxydationsmittel versetzt und sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und erfüllt sich nach einiger Zeit mit einer weissen Krystallmasse. In kaltem Alkohol ist das Disulfid sehr schwer löslich, löslicher in heissem, sehr leicht löslich in Chloroform. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 198° .

0.1529 g Sbst.: 10.45 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 7.69. Gef. N 7.85.

Versuche zur Isolirung des aus Methylanilin und Schwefelkohlenstoff zu erwartenden dithiocarbaminsauren Salzes

$$\begin{array}{c} \text{C}:\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{SH}, \text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

blieben erfolglos (desgleichen beim Aethylanilin). An dessen intermediärer Bildung ist indessen nicht zu zweifeln. Bei Anwendung von Jod enthält die Mutterlauge die einem Mol.-Gew. Methylanilin entsprechende Menge des jodwasserstoffsäuren Salzes.

Diäthyl-diphenyl-thiuramdisulfid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} - \right]_2$, entsteht am besten aus Aethylanilin, Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd; die Reaction findet langsam statt und ist nach mehrtägigem Stehen noch nicht vollständig. Mit Jod verläuft sie selbst in der Wärme nur spurenweise. Das Reactionsproduct, welches gleichfalls in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich ist, schmilzt bei 169—170°.

0.1988 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 763 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.41.

Versuche, von Propylanilin und Diphenylamin ausgehend, zu Dipropyldiphenyl-resp. Tetraphenyl-Thiuramdisulfid zu gelangen, blieben erfolglos; von der Vermuthung ausgehend, dass das Ausbleiben der Reaction auf die Schwierigkeit der Dithiocarbaminsalzbildung zurückzuführen sei, wurde versucht, aus den betreffenden Aminen, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak das Ammoniumsalz der Propylphenyl- und der Diphenyl-Dithiocarbaminsäure zu erhalten; es zeigte sich aber, dass diese Ammoniumsalzbildung, die beim Anilin, dessen Homologen und bei den Naphtylaminen so glatt verläuft, hier nicht stattfindet.

Dimethyl-thiuramdisulfid, $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} -]_2$, und Diäthylthiuramdisulfid, $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} -]_2$, die schon Freund erhalten hat, scheiden sich aus einer eiskalten alkoholischen Schwefelkohlenstoff-Amin-Lösung nach Zusatz der berechneten Menge Jod, eventuell bei Zufügen von Wasser, ab. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigten Dimethylverbindung wurde zu 102° (nach Freund 109°), der der Diäthylverbindung zu 75° (nach Freund 78°) gefunden. Auf ganz analogem Wege wurden die folgenden Verbindungen erhalten, die sämmtlich fest sind und sich bei niedriger Temperatur aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiren lassen.

Dipropyl-thiuramdisulfid, $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} -]_2$, Schmp. 58°.

0.1480 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 751 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 10.44. Gef. N 9.86.

Diisopropyl-thiuramdisulfid, Schmp. 69°.

0.1294 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1171 g Sbst.: 0.4039 g BaSO_4 , 0.1039 g Sbst.: 0.3606 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 10.46, S 47.76.

Gef. » 9.82, » 47.37, 47.66.

Diisobutyl-thiuramdisulfid, $[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} -]_2$, Schmp. 51°.

0.1136 g Sbst.: 0.3581 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. S 43.26. Gef. S 43.29.

Diisoamyl-thiuramdisulfid, $[\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}-]_2$, Schmelzpunkt 61—62°. (Das isoamylthiocarbaminsaure Isoamylamin schmilzt bei 108—109°.)

0.1495 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 765 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.70.

Dibenzyl-thiuramdisulfid, $[\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}-]_2$, Schmp. 71°. (Das benzyldithiocarbaminsaure Benzylamin ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.)

0.1618 g Sbst.: 11.15 ccm N (16°, 765 mm).

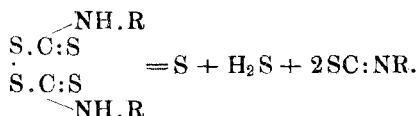
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 7.69. Gef. N 8.04.

Steigt man in der Reihe der Amine höher hinauf, so gelingt es nicht mehr, die zugehörigen Thiuramdisulfide in fester Form zu isoliren; sie scheiden sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Form von zähen, meist gelblich gefärbten Oelen ab, die an den Gefässwandungen haften und alsbald einer Zersetzung anheimfallen; über die Art dieser Zersetzung wird weiter unten das Nähere mitgetheilt. Einige dieser Disulfide werden in der folgenden Abhandlung kurz erwähnt. Da sich die Verbindungen nicht unzersetzt destilliren lassen, so war ihre Darstellung in ganz analysenreinem Zustande nicht durchführbar. Dass sie thatsächlich als Thiuramdisulfide aufzufassen sind, geht aus ihrem Verhalten hervor, welches sich dem Verhalten der niederen Glieder der Disulfidreihe ganz zur Seite stellt. Von diesem Verhalten sei zunächst ihr Zerfall ohne Mitwirkung chemischer Agentien in das Auge gefasst.

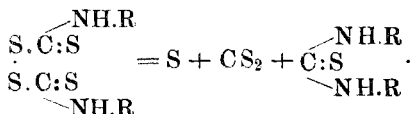
Dass beim Kochen der Dimethyl- und der Diäthyl-Verbindung mit Wasser, Alkohol und Eisessig eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Senföl wahrgenommen wird, hat schon Freund beobachtet.

Die Dimethylverbindung lässt sich im verschlossenen Gefäss längere Zeit ohne sichtbare Veränderung aufbewahren; nach langem Stehen bemerkt man jedoch einen schwachen Senfölgeruch, der dem ursprünglich geruchlosen Körper anhaftet. Deutlicher tritt die Zersetzung bei der Propyl- und der Butyl-Verbindung zu Tage, bei denen schon nach mehreren Tagen die weisse Farbe in gelb umschlägt und der Schmelzpunkt sinkt. Auch hier tritt der Geruch nach Senföl auf. Noch deutlicher ist der Zerfall der Amylverbindung: nach mehrwöchentlichem Stehen ist der feste Körper ganz verschwunden und das Gefäss von einer braunen, nach Amylsenföl riechenden und von festen Partikelchen durchsetzten Flüssigkeit erfüllt. Bedeutend schneller tritt die Zersetzung bei erhöhter Temperatur ein; sie ist z. B. beim Erhitzen bis auf den Schmelzpunkt in ganz kurzer Zeit beendet. Die nähere Untersuchung ergab, dass diese Zersetzung nach zwei Richtungen verläuft:

1. Ein Molekül des Thiuramdisulfids spaltet sich in ein Atom Schwefel, ein Molekül Schwefelwasserstoff und zwei Moleküle Senföl:



2) Ein Molekül spaltet sich in ein Atom Schwefel, ein Molekül Schwefelkohlenstoff und ein Molekül *s*-Dialkylsulfoharnstoff:



Drei von diesen Zersetzungsproducten: Schwefel, Senföl und Sulfoharnstoff lassen sich in den meisten Fällen annähernd quantitativ isoliren, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff lassen sich wenigstens qualitativ nachweisen. Die Menge des Schwefels entspricht stets einem Atom, die Mengen des Senföls und Thioharnstoffs stehen bei den verschiedenen Thiuramdisulfiden in wechselndem Verhältniss zu einander; bei denen, die sich von niederen Aminen ableiten, wird viel Senföl und wenig Sulfoharnstoff gebildet, bei denen, die grössere Kohlenstoffketten tragen, nimmt die Menge des Sulfoharnstoffs zu und bei Derivaten hochmolekularer Amine wird die Spaltung 2) die bevorzugte.

Z. B.:

1 g Dimethylthiuramdisulfid wurde kurze Zeit auf 100° erhitzt; es entwichen H₂S und CS₂ (Letzterer liess sich sowohl nach der Xanthogen- wie nach der Phenylhydrazin-Methode glatt nachweisen); der Rückstand, der stark nach Methylsenföl roch, wurde mit Aether und Wasser behandelt. Im Rückstand blieben 0.15 g Schwefel. Der wässrige Theil des Extractes hinterliess beim Eindampfen 0.25 g eines Oels, welches nach längerem Stehen im Exsiccator fest wurde und den Schmp. 52° des *symm.*-Dimethylthioharnstoffs zeigte. Mit Goldchlorid wurde die charakteristische, von Freund (l. c.) beschriebene Goldverbindung erhalten. Der ätherische Auszug wurde mit Anilin versetzt und nach einigem Stehen der bei 114° schmelzende Methyl-Phenyl-Thioharnstoff isolirt.

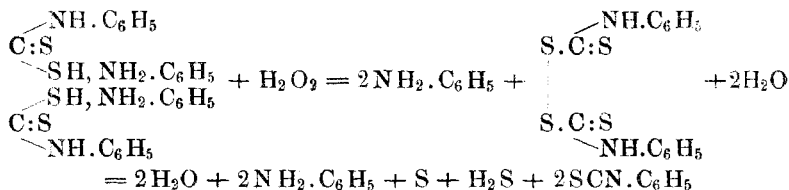
Diamylthiuramdisulfid liefert nach kurzem Erwärmen im Wasserbade, neben einer beträchtlichen Menge des bei 74° schmelzenden Diamylsulfoharnstoffs, Senföl vom Sdp. 184°.

Dibenzylthiuramdisulfid wird nahezu zur Hälfte in *symm.*-Dibenzylthioharnstoff vom Schmp. 146° und Benzylsenföl gespalten. Dimethylthiuramdisulfid, [C₁₀H₁₉.NH.CS.S—]₂, welches man aus Menthylamin, CS₂ und Jod als gelbe, zähflüssige Masse erhält, hinterlässt, wenn man

es auf dem Wasserbade erwärmt, ein Gemenge, welches vorwiegend aus Schwefel und Dimethylsulfoharnstoff vom Schmp. 200° (vgl. die folgende Abhandlung) besteht.

Dieser Zerfall der Disulfide giebt nun eine einfache Erklärung für die eingangs erwähnten Beobachtungen Hofmann's und Rudnew's über das Verhalten monoalkylierter Dithiocarbamate gegen Jod: die daselbst beobachteten Einwirkungsproducte erscheinen einfach als Zersetzungsproducte des primär gebildeten Thiuramdisulfids, welches unter den von Hofmann gewählten Versuchsbedingungen sich weiter zersetzen musste.

Dieser Zerfall bestätigt ferner die von mir vor einiger Zeit ausgesprochene Ansicht über die Bildung aromatischer Sulfoharnstoffe durch Oxydation aromatischer Amine bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Wesentliche der damaligen Ansicht war die Annahme, dass das vorübergehend gebildete Dithiocarbamat zu einem phenylirten Thiuramdisulfid oxydirt wird, und Letzteres sich unter Sulfoharnstoffbildung zersetzt. Diese Annahme erhält nunmehr ihre experimentelle Stütze dadurch, dass, wie gezeigt, eine ganze Reihe primärer (auch hochmolekularer) aliphatischer Dithiocarbamate, ferner secundäre aromatische Dithiocarbamate sich in isolirbare Disulfide überführen lassen, und dass die hochmolekularen primären Dithiocarbamate thatsächlich die soeben erwähnte Spaltung zeigen. Nur ist es mir heute wahrscheinlicher, dass das hypothetische Diphenylthiuramdisulfid neben dieser noch die zweite Art der Spaltung, die ich zum Unterschied von der Sulfoharnstoffspaltung kurz als Senfölsplaltung bezeichnen möchte, zeigt. Abgesehen nämlich davon, dass diese beiden Spaltungen bei allen untersuchten Disulfiden stets vorhanden sind — wenn auch die eine zuweilen stark überwiegt —, so spricht dafür der Umstand, dass man bei der Oxydation von Anilin und Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffsuperoxyd stets vorübergehend den charakteristischen Phenylsenfölguruch wahrnehmen und auch Schwefelwasserstoff nachweisen kann. Da nun aber bei der Reaction:



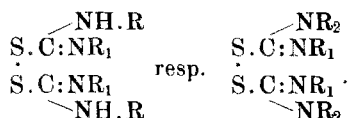
Senföl und Amin in äquivalenter Menge erzeugt werden, so müssen nach einiger Zeit beide unter Sulfoharnstoffbildung verschwinden. Dieses Verschwinden des Senföles hoffte ich durch Anwendung eines Oxydationsmittels verhindern zu können, welches, wie Jod oder Kaliumpersulfat, nach seiner Reduction einen Körper von sauren Eigenschaften

bildet und den basischen Bestandtheil des Dithiocarbamats wegfängt. Verschiedene Versuche, die nach dieser Richtung angestellt worden sind, haben dann auch insofern diese Hoffnung bestätigt, als geringe Mengen Senföl stets nachgewiesen werden konnten. Es zeigte sich aber, dass daneben, namentlich bei Anwendung von Jod, stets noch ein Körper entsteht, der seit längerer Zeit schon unter dem Namen Phenylsenfölsulfid bekannt ist, und dessen Natur kürzlich von Freund (vergl. S. 818) aufgeklärt worden ist. Die Frage, weshalb dieser Körper, welcher sich offenbar unter Schwefelwasserstoffabspaltung aus dem Diphenylthiuramdisulfid bildet, und welcher von Losanitsch (l. c.) durch Einwirkung von Jod, von Freund durch Einwirkung von Brom (jedoch nur unter Ausschluss von Wasser) auf das phenyl-dithiocarbaminsaure Ammonium erhalten ist, hier an Stelle des zu erwartenden Phenylsenföls entsteht, kann erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Bezüglich der Naphtalinderivate möge hier eingeschaltet werden, dass sie sich in ihrem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd den Benzolderivaten zur Seite stellen; z. B. lieferten 1.43 g α -Naphtylamin und 0.38 g Schwefelkohlenstoff bei der Behandlung mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd, neben Schwefel, 0.8 g α -Dinaphtylthioharnstoff vom Schmp. 203°.

Dieselbe Ueberlegung, welche die Einwirkung von Jod auf Anilin und Schwefelkohlenstoff zu versuchen veranlasste, liess es möglich erscheinen, diejenigen Dithiocarbamate der Fettreihe, deren Disulfide vorwiegend die Senfölabspaltung erleiden, unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel in die dialkylirten Sulfoharnstoffe überzuführen: lässt man Wasserstoffsuperoxyd auf dithiocarbaminsaure Salze der Fettreihe einwirken, so verbindet sich in der That das durch Spaltung erzeugte Senföl mit dem bei der Oxydation in Freiheit gesetzten Amin, doch ist die Sulfoharnstoffbildung hier lange nicht von dem praktischen Werth wie in der aromatischen Reihe; erstens erfordert sie eine gewisse Zeit, während sie beim Anilin und dessen Homologen in wenigen Augenblicken beendet ist, und zweitens wird der betreffende Sulfoharnstoff niemals in quantitativer Ausbeute erzeugt. Dies scheint zwei Ursachen zu haben: einerseits scheint der Sulfoharnstoff selbst einer Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds leicht zu unterliegen, andererseits aber findet eine directe Einwirkung des Amins auf das primär entstandene Thiuramdisulfid statt. Diese Einwirkung, die in wässriger oder alkoholischer Lösung zwar nicht in bedeutendem Umfang, sehr energisch dagegen bei Abwesenheit eines Lösungsmittels stattfindet, ist in allen ihren Einzelheiten noch nicht ganz aufgeklärt und soll deshalb erst später beschrieben werden: sie findet sowohl bei di- wie auch bei tetraalkylirten Disulfiden statt, ist von einer bedeutenden Schwefelwasser-

stoffentwicklung begleitet und führt scheinbar in letzter Instanz zu Körpern vom Typus



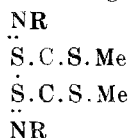
Als Beispiel der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung sei angeführt:

2.92 g Isobutylamin und 1.52 g Schwefelkohlenstoff gaben, in alkoholisch-wässriger Lösung mit 12 ccm 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung erwärmt, nach einigem Stehen und auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 3.1 g eines Niederschlags, welcher neben Schwefel vorwiegend den *s*-Diisobutylthioharnstoff vom Schmp. 86° enthielt.

Aus 6.42 g Benzylamin, 2.28 g Schwefelkohlenstoff und 17 ccm 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd wurden etwas über 5 g Dibenzylthioharnstoff (Schmp. 146°) gewonnen.

Zusammenfassend lässt sich wohl sagen, dass die Methode bei allen den Aminen, deren Dithiocarbamate bereits beim Kochen unter Schwefelwasserstoffverlust leicht in die Sulfharnstoffe übergehen, keinerlei praktische Vortheile bietet.

Wie schon erwähnt, sind sowohl die tetra- wie die di-alkylirten Thiuramdisulfide neutrale Körper, die sich weder mit Basen, noch mit Säuren (sowohl in wässriger, wie auch ätherischer Lösung) verbinden. Lässt man jedoch auf die dialkylirten Glieder der Reihe (und auch auf das nichtsubstituirte Thiuramdisulfid) unter guter Kühlung alkoholisches Alkali einwirken, so tritt eine Umlagerung ein, und es werden die Salze der Isoverbindungen:



gebildet.

Diese Reaction, die ein Analogon darstellt zu dem längst bekannten, von Wallach¹⁾ entdeckten Uebergang der Thioamide, $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{NH.R} \end{smallmatrix}$, in die Salze der Isothioamide, $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{SMe} \\ \text{NR} \end{smallmatrix}$, und der neuerdings von Fromm und Bloch²⁾ untersuchten Umlagerung der

Dithiourethane, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH.R} \\ \text{S.R} \end{smallmatrix} = \text{S}$, in die entsprechenden Isoverbindungen, ist eine

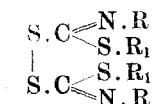
sehr augenfällige: setzt man zu einer kalten concentrirten Lösung von Natrium in Alkohol das betreffende Disulfid, so geht es langsam

¹⁾ Diese Berichte 11, 1595 [1878].

²⁾ Diese Berichte 32, 2212 [1899].

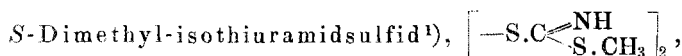
in Lösung, und zugleich nimmt die Flüssigkeit eine intensive, meist rothgelbe Farbe an. In der Kälte sind die so erhaltenen Natriumsalzlösungen haltbar, bei etwas höherer Temperatur werden sie allmählich unter Erblässung der Farbe und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Durch Aether werden die Natriumsalze als weisse, meist zersetzliche Substanzen gefällt, die sich in Wasser unter partieller Hydrolyse und Abscheidung eines Theiles des Disulfids auflösen. Mit Schwermetallsalzen geben sie gefärbte Fällungen, z. B. die Methylverbindung mit Kupfer- einen grünbraunen, mit Blei- einen rothbraunen, schwarz werdenden, mit Mercuri-Salzen einen weissen, sich mit der Zeit schwärzenden Niederschlag, mit Eisen-, Silber-, Mercurio-Salzen schwarze Fällungen.

Dass den Salzen die durch obige Formel ausgedrückte Constitution zukommt, lässt sich zwar nicht durch Isolirung der ihnen zu Grunde liegenden Wasserstoffverbindungen beweisen: durch Säuren werden daraus sofort die normalen Disulfide zurückgebildet, ohne dass es möglich gewesen wäre, die Isoverbindungen zu fassen; dagegen zeigt das Verhalten dieser Salze gegen eine Anzahl halogenhaltiger Körper, dass in ihnen das Metall an den Schwefel gebunden ist. Die Salze der Isothiuramdisulfide treten nämlich mit einer grossen Anzahl halogenhaltiger Verbindungen zusammen, unter Austritt von Halogenalkali und unter gleichzeitiger Bildung von Körpern von der allgemeinen Formel



in denen der vorhin an das Halogen gebundene Rest R_1 mit dem Schwefel verknüpft ist.

Von diesen Körpern, deren grössere Anzahl demnächst im Zusammenhang beschrieben werden soll (und die, nebenbei bemerkt, auch sehr glatt aus Dithiourethanen, $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH.R} \\ = \text{S} \\ \searrow \text{S.R}_1 \end{array}$, Alkali und Jod entstehen), seien als Beispiel angeführt:



isomer mit dem Dimethylthiuramdisulfid, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung von Thiuramdisulfid in alkoholischem Natrium. Die ursprünglich dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit entfärbt sich schnell und scheidet auf Zusatz von Wasser ein zähes Oel ab,

¹⁾ Durch ein vor der Bezeichnung des Alkyls vorgesetztes N oder S soll angedeutet werden, ob das Alkyl mit Stickstoff oder Schwefel in Verbindung steht.

welches in Aether aufgenommen wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand liefert nach dem Umkrystallisiren aus Benzol weisse Nadeln, die bei 85° schmelzen und die richtige Zusammensetzung besitzen.

0.0919 g Sbst.: 0.4064 g BaSO_4 . — 0.0990 g Sbst.: 11.00 ccm N (16° , 762 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. S 60.38, N 13.22.

Gef. » 60.73, » 12.99.

Bei der Aufspaltung mit concentrirten Säuren wird Methylmercaptan entwickelt.

N-Dimethyl-*S*-Dimethyl-Isothiuramdisulfid,

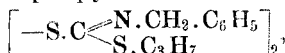


isomer mit Tetramethylthiuramdisulfid, entsteht in analoger Weise aus Dimethylthiuramdisulfid. Die Verbindung ist flüssig und wird erst nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum rein erhalten. Siedepunkt 100° bei 12 mm Druck.

0.1591 g Sbst.: 16.4 ccm N (15° , 760 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 11.66. Gef. N 12.10.

N-Dibenzyl-*S*-Dipropyl-Isothiuramdisulfid,

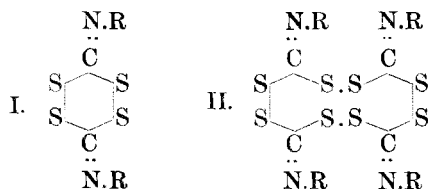


auf dieselbe Weise aus Dibenzylthiuramdisulfid und Propylbromid gebildet, stellt eine schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit dar, die unter 12 mm Druck bei 175° siedet.

0.1908 g Sbst.: 11.6 ccm N (20° , 751 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. N 6.25. Gef. N 6.85.

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher diese Condensationen stattfinden, war die Frage von Interesse, in welcher Weise sich die Einwirkung von freiem Halogen auf die Salze der Isothiuramdisulfide vollziehen würde; man konnte nämlich hoffen, zu Körpern vom Typus (I) oder zu den dimolekularen Verbindungen (II) zu gelangen, von denen bis jetzt noch keine Repräsentanten bekannt sind.

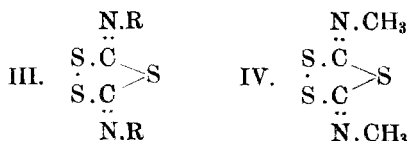


Bei der Ausführung der Reaction zeigte sich, dass als Reactionproducte Schwefel und Senföle gebildet werden: fügt man zur alkoholischen Lösung eines Thiuramnatriumsalzes 2 At.-Gew. Jod (im Alkohol), so wird das Halogen begierig absorbiert, und es scheidet sich fast mo-

mentan Schwefel ab; aus dem alkoholischen Filtrat lässt sich durch Wasser das Senföl abscheiden. Demnach scheint es, als würde primär der ringförmige Körper der Formel I (siehe oben) gebildet, der jedoch nicht existenzfähig ist und sich weiter spaltet. Diese Spaltung ist, wenigstens bei den niederen Gliedern der Thiuramdisulfidreihe, eine nahezu quantitative. Aus 5 g Thiuramdisulfid wurden beispielsweise 1.5 g Schwefel, neben Rhodanwasserstoffsäure, aus 2 g der Dimethylverbindung 0.6 g Schwefel, neben Methylsenföl, aus 4.86 g der Diamylverbindung 0.85 g Schwefel, neben Amylsenföl, erhalten. Bei den höheren Gliedern treten in geringem Umfang noch anderweitige Zersetzungen ein, doch sind trotzdem die Ausbeuten an dem betreffenden Senföl derartig gut, dass sich die Reaction bei ihrer leichten Ausführbarkeit direct als Darstellungsmethode für Senföle eignen dürfte. Ihr grosser Vortheil ist, dass die sämmtlichen Stadien, die vom Amin zum Senföl führen, bei niedriger Temperatur durchlaufen werden, und dadurch, namentlich bei höheren und zarter gebauten Aminen, einer Zersetzung oder Veränderung der Kohlenstoffkette vorgebeugt wird. Die bisher benutzten Verfahren, namentlich die Quecksilberchloridmethode, lassen sich bekanntlich nicht immer mit Erfolg auf leicht veränderliche Basen anwenden, und wohl dadurch ist der Umstand zu erklären, dass gegenüber den bereits in grösserer Anzahl bekannten höheren Gliedern der Aminreihe, nur eine minimale Menge der ihnen entsprechenden Senföle in der Literatur zu verzeichnen ist.

Das soeben geschilderte Verfahren gestaltet sich ausserordentlich einfach, wenn man auf die Isolirung der Thiuramdisulfide verzichtet: zu der alkoholischen Lösung des betreffendenamins und Schwefelkohlenstoffs, werden 2 Atome Jod gesetzt, das gebildete Disulfid durch Zusatz von Natriumäthylat (aus Rücksicht auf das vorhandene Aminsalz nimmt man mehr als 2 Mol.-Gew.) in die Natriumverbindung übergeführt, und schliesslich noch zwei Atome Jod zugesetzt; die mit Säure neutralisirte Flüssigkeit liefert beim Destilliren mit Wasserdampf in den meisten Fällen nahezu reines Senföl. Eine Anzahl der auf diese Weise gewonnenen Senföle, der hydroaromatischen Reihe angehörend, werden in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Auffallend ist bei dieser Reaction, dass eine so vollständige Aufspaltung des aus Schwefel und Kohlenstoff bestehenden Sechsrings stattfindet, und dass nicht unter Abscheidung nur eines Schwefelatoms fünfgliedrige Ringkörper von der Formel III gebildet werden.

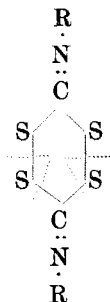


Verbindungen dieser Form dürften vollkommen stabil sein und sich leicht nachweisen lassen, da der bisher bekannte Repräsentant dieser Gruppe — das Dimethylimidodimethylentrisulfid (Formel IV), welches Freund (l. c.) durch Umlagerung des isomeren

dimethylirten Disulfazolidinderivats,
$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \vdots \\ \text{S} \cdot \ddot{\text{C}} \\ \vdots \\ \text{S} \cdot \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array} > \text{N} \cdot \text{CH}_3,$$
 gewonnen hat, sich

als vollkommen beständige Verbindung erwiesen hat.

Das Nichtauftreten dieser Körper bei unserer Reaction dürfte vielleicht darin seinen Grund haben, dass der ganz symmetrische Bau der Verbindungen:



ein vollkommen analoges Verhalten beider Hälften des Moleküls bedingt, demzufolge sich dasselbe glatt in zwei Atome Schwefel und zwei Moleküle Senföl zerlegen muss.

122. J. v. Braun und K. Rumpf: Ueber einige Senföle und Sulfoharnstoffe der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Von den bereits in grösserer Anzahl bekannten und nach verschiedenen Richtungen charakterisirten Basen der hydroaromatischen und der Terpen-Reihe sind bis jetzt weder die Senföle, noch die dialkylirten Sulfoharnstoffe dargestellt worden. Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung und das Verhalten der disubstituirten Thiaramidisulfide wurden daher verwertet, um die Kenntniss einiger hierhergehöriger Körper zu vermitteln.

Als Ausgangsmaterial dienen: Methylcyclohexylamin (erhalten durch Reduction des Methylcyclohexanonoxims), Camphylamin, Pinyllamin (erhalten durch Reduction des Nitrosopinens), Thuylamin und *l*-Menthylamin (aus den Oximen der entsprechenden Ketone).