

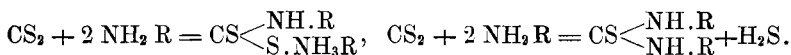
## Mitteilungen.

406. S. M. Losanitsch:

### Über aromatische Dithiocarbamate (II)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Ammoniak und primäre wie sekundäre aliphatische Amine reagieren bekanntlich mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Dithiocarbamaten; die aromatischen Amine aber liefern unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff sofort Sulfocarbamide:



Diese schwachen Basen bilden offenbar nicht faßbare, nur intermediär auftretende Salze der aromatischen Dithiocarbaminsäuren. Ist bei dieser Reaktion eine starke Base, z. B. Ammoniak, anwesend, so lassen sich, wie ich früher zeigte, die Ammoniumsalze der Dithiocarbaminsäuren, die sich vom Anilin, Toluidin und Naphthylamin ableiten, isolieren<sup>2)</sup>. Später hat Delepine<sup>3)</sup> auch für die sekundären alkylierten aromatischen Amine ein analoges Verhalten nachgewiesen.

Um die Kenntnis der nicht aliphatischen Dithiocarbamate zu erweitern, beabsichtige ich in der vorliegenden Arbeit das Verhalten anderer aromatischer Amine in bezug auf ihre Fähigkeit Dithiocarbamate zu bilden, der Prüfung zu unterwerfen, mit besonderer Rücksicht auf die Abhängigkeit ihrer Entstehung von der Stärke der in Betracht gezogenen Amine. Dann war zu zeigen, bei welchen Aminen diese Reaktion unmittelbar eintritt, welche dazu eines Vermittlers bedürfen, und schließlich, wenn zwei Amine gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff reagieren, ihre Stellungen im entstandenen Dithiocarbamat zu ermitteln. Die Versuche erstreckten sich auf Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin, *m*-Toluyldiamin, Benzidin, *o*-Tolidin, Phenylhydrazin und Piperidin. Als Vermittler wurden Ammoniak, Phenylhydrazin, Piperidin und in einem Falle Tetramethylammoniumhydrat gewählt.

Ein Verhalten, ähnlich dem der aliphatischen Amine, zeigen auch gewisse cyclische Amine und Phenylhydrazin. Es geht aus den Arbeiten von Cahours<sup>4)</sup>, Ehrenberg<sup>5)</sup>, E. Fischer<sup>6)</sup>, Bamberger und

<sup>1)</sup> Auszug aus der Mitteilung der serb. Akademie der Wissenschaften.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 3021 [1891].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 807.

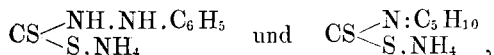
<sup>4)</sup> Diese Berichte **17**, 514 [1884].

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. **36**, 123.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **190**, 114.

Lengfeld<sup>1)</sup> hervor, daß Piperidin, Phenylhydrazin und Decahydrochinolin in Dithiocarbamate übergeführt werden können, woraus ersichtlich ist, daß es für diese Reaktion nur auf die Stärke des Amins ankommt, und daß auch die der nicht aliphatischen Reihe angehörenden primären und sekundären Amine, die aber stärkere Basen sind, fähig sind, im genannten Sinne zu reagieren. Es war leicht vorauszusehen, daß schwache Basen, wie *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, Benzidin und *o*-Tolidin, unmittelbar keine Dithiocarbamate bilden würden. Dies geschieht nur in Gegenwart von Ammoniak und in manchen Fällen auch neben Phenylhydrazin oder Piperidin, die, wie nur durch qualitative, nicht näher untersuchte Beobachtungen festgestellt, auch die Reaktion von Anilin, Toluidin und Naphthylamin auf Schwefelkohlenstoff bewirken. Durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse stellte sich heraus, daß diese vermittelnde Eigenschaft dem Ammoniak am stärksten zukommt, dann dem Phenylhydrazin und endlich dem Piperidin, diese letzten beiden Präparate können nicht alle diejenigen aromatischen Amine in Dithiocarbamate überführen wie das erste. Aus Benzidin z. B. und Schwefelkohlenstoff bildet sich neben Ammoniak ein Bi-, und neben Phenylhydrazin ein Monodithiocarbamat, neben Piperidin aber tritt keine Reaktion ein. Es besteht also ein unverkennbarer Parallelismus zwischen der Stärke der Basen und ihrer Vermittlungsfähigkeit: um so schwächer ein Amin ist, eine um so stärkere Base ist erforderlich, damit es mit Schwefelkohlenstoff reagiere.

Aus dem Vorausgegangenen ist es auch klar, daß ein Amin eine doppelte Rolle spielen kann, je nachdem es auf Schwefelkohlenstoff neben einer anderen stärkeren oder schwächeren Base als es selbst ist, mitreagiert. In solchen Fällen bildet das schwächere Amin ausnahmslos die Amidogruppe, das stärkere die Ammoniumgruppe des Dithiocarbamats. Hierfür können als Beispiele Phenylhydrazin und Piperidin angeführt werden, die sich neben Ammoniak zu



und neben Anilin zu

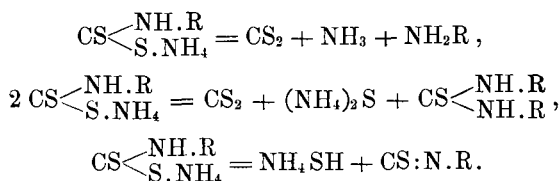


verbinden. Die diesen Körpern zugeschriebene Konstitution stützt sich auf die beobachteten Zersetzungsprodukte, die beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen entstehen — Ammoniak im ersten und Phenylsenföf im zweiten Falle. Es ist auffallend, daß das Anilin oder irgend

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 1151 [1890].

ein anderes schwaches Amin, das auf Schwefelkohlenstoff nur träge einwirkt, das sonst stürmische Eingreifen von Phenylhydrazin oder Piperidin auf diesen Körper gänzlich aufhebt, so daß diese starken Basen nur die entstandenen aromatischen Dithiocarbaminsäuren absättigen.

Um Wiederholungen im experimentellen Teile zu vermeiden, schicke ich an dieser Stelle einige allgemeine Bemerkungen bezüglich der Darstellung und des Verhaltens dieser Dithiocarbamate voraus. Die Ammoniumsalze der aromatischen Dithiocarbaminsäuren werden in guter Ausbeute erhalten, wenn die Zusammensetzung des Lösungsmittels richtig gewählt ist, da der in der Lösung zurückgebliebene Anteil nicht mehr gewonnen werden kann. Unter Berücksichtigung der unten angegebenen Löslichkeitsverhältnisse ist diese Wahl unschwer zu treffen. Beim Auswaschen der aromatischen Dithiocarbamate mit Äther ist es erforderlich, zuerst mit Alkohol gut von den Mutterlaugen zu befreien, da sonst etwas Ammoniumdithiocarbamat, welches sich besonders dann bildet, wenn ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, durch jenen gefällt wird. Die Ammoniumsalze sind gelbliche krystallinische Substanzen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig und in Äther sehr wenig löslich sind. Sie zersetzen sich langsam schon beim Stehen, schnell beim Erhitzen für sich oder in Lösung mit und ohne Säuren. Dabei entweichen Ammoniak, Ammoniumsulfid, Schwefelkohlenstoff, und zuletzt tritt der Geruch von Senföl auf; dann ist das aromatische Dithiocarbamat in Sulfocarbamid übergegangen. Es ist wahrscheinlich, daß sich dabei mehrere Reaktionen nach folgenden Gleichungen abspielen:



Die Phenylhydrazin- und Piperidinsalze der aromatischen Dithiocarbamate sind weiße krystallinische Körper, die sich in Alkohol lösen, nicht aber in Wasser oder Äther; sie sind beständiger als die oben besprochenen. Manche dieser Körper lassen sich unter großen Verlusten aus Alkohol umkrystallisieren.

Die geringe Stabilität der Körper dieser Klasse von Verbindungen bot gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Untersuchung; insbesondere die Unmöglichkeit der Reinigung durch Umkrystallisieren war die Ursache, daß gewisse Analysen mehr als üblich von der Theorie abweichen.

Von negativ verlaufenen Versuchen sei erwähnt, daß weder die Halogen-, Oxy- und Nitroderivate von Anilin, Toluidin und Naphthyl-

amin, noch Mono-, Di-, Triamidoazobenzol, Diazoaminobenzol, Triphenylguanidin, Diphenylamin und Pyrrol sich in Dithiocarbamate überführen ließen, auch nicht neben Piperidin, Phenylhydrazin oder neben Ammoniak. Zum Ziele würden vielleicht bei einigen dieser Körper die starken alkylierten aliphatischen Amine geführt haben.

## I.

*o*-, *m*- und *p*-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium

(aus den 3 Phenylendiaminen),  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{NH}_4 \end{smallmatrix}$

Versetzt man die alkoholische Lösung von molekularen Mengen des betreffenden Phenylendiamins und Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak, so tritt die Reaktion sofort unter schwachem Erwärmen ein und geht in einer Viertelstunde zu Ende unter Ausscheidung des krystallinischen Dithiocarbamats, das abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Die Ausbeute ist beträchtlich und kann beim Arbeiten in alkoholisch-ätherischer Lösung noch vermehrt werden.

Diese drei Dithiocarbamate stellen gelbliche Substanzen dar, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr wenig und in Äther fast nicht löslich sind. Die *o*- und *p*-Verbindungen zersetzten sich beim Erhitzen, die entstandenen Produkte schmelzen bei 260° beziehungsweise bei 250°, die *m*-Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 90°. Die Analyse der über Calciumchlorid getrockneten Substanzen ergab folgende Werte:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$	Beob.	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
C 41.79	—	—	—	41.30
H 5.47	—	—	—	6.04
N 20.90	—	—	—	20.50
S 31.84	31.26	32.10	31.51	

*m*-Aminotolyl-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus *m*-Toluylendiamin),  $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ .

Diese Verbindung wurde auf analogem Wege erhalten, wie die vorher beschriebenen; sie stellt ein gelbliches, in Wasser lösliches, krystallinisches Produkt dar, das beim Erhitzen bei 100° schmilzt und bei weiterem Erhitzen sich zersetzt.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. S 29.77. Gef. S 30.02.

Es ist auffallend, daß sich Phenylhydrazin und Piperidin, die diese Reaktion beim Phenylendiamin vermitteln, in diesem Falle als wirkungslos erwiesen haben.

Biphenylen-*bis*-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus Benzidin),  $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$ .

Es war vorauszusehen, daß Benzidin in Gegenwart einer starken Base mit beiden Amidogruppen reagieren mußte. In der Tat ließ sich ein solcher Körper aus der alkoholischen Lösung der Komponenten durch Einwirkung von Ammoniak in gelblichen, zu Kügelchen vereinigten Krystallen erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen, wird fest und schmilzt dann gegen  $240^\circ$ . Beim Kochen der wäßrigen Lösung scheidet sich das entsprechende Thiocarbamid unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak als amorpher Niederschlag aus, neben etwas regeneriertem Benzidin.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. C 45.40, H 4.87, N 15.1, S 34.59.

Gef. » 45.27, » 5.46, » 15.33, » 33.74.

Bei Anwesenheit von Phenylhydrazin reagiert Benzidin, wie wir später sehen werden, nur mit einer Amidogruppe; Piperidin vermag die Reaktion nicht zu vermitteln.

Bi-*o*-tolylen-*bis*-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus *o*-Tolidin),  $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$ .

Auch das *o*-Tolidin, als Homologes des Benzidins, zeigt ein ähnliches Verhalten. Aus alkoholischer Lösung der Komponenten scheidet sich diese Verbindung in fast farblosen, zu Kügelchen vereinigten Krystallen aus; sie löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und nicht in Äther. Beim Erhitzen schmilzt sie bei  $116^\circ$  unter Zersetzung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4$ . Ber. S 32.16. Gef. S 30.60.

Die große Abweichung der Analyse vom theoretischen Werte ist auf die Zersetzung der Substanz beim Trocknen im Vakuum zurückzuführen. Immerhin ist es ersichtlich, daß *o*-Tolidin mit beiden Amidogruppen reagierte, da dem Monodithiocarbamat nur 20.98 % S entsprechen.

Ammonium-piperylen-dithiocarbamat,  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{N:C}_5\text{H}_{10} \\ \text{S.NH}_4 \end{smallmatrix}$

Versetzt man eine Lösung von Piperidin in Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich diese Verbindung in gelben Nadeln aus, die sich beim Erwärmen auf  $130^\circ$  zersetzen. Es ist erforderlich, einen großen Überschuß an Ammoniak anzuwenden, da sich sonst das von Cahour<sup>1)</sup> beschriebene Piperidonium-piperidyl-dithiocarbamat bildet. Es wurden 35.29 statt 35.96 % S gefunden (ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ ). Für die Annahme, daß dieser Körper ein Am-

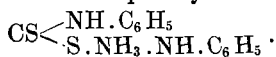
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 514 [1884].

monium- und nicht ein Piperidinsalz ist, spricht das Entweichen von Ammoniak beim Zersetzen desselben.

## II.

E. Fischer hat bei der Gelegenheit der Entdeckung des Phenylhydrazins dasselbe mit Schwefelkohlenstoff zu Phenylhydrazonium-phenylhydrazyl-dithiocarbamat umgesetzt und schon damals darauf hingewiesen, daß die primären Hydrazine der aromatischen Reihe ein den Fettaminbasen analoges Verhalten zeigen. Phenylhydrazin kann als starke Base auch die Bildung der Dithiocarbamate vermitteln, diese Eigenschaft kommt ihm aber nicht in so hohem Maße zu wie dem Ammoniak.

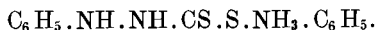
Phenylhydrazonium-phenyldithiocarbamat,



Aus alkoholischer, besser ätherischer Lösung von Anilin, Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff scheidet sich dieser Körper aus in weißen, bei 82° schmelzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Die alkoholische Lösung oder das mit Wasser überschichtete Salz zersetzen sich beim Kochen.

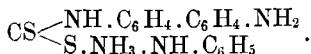
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. S 23.04. Gef. S 23.11.

Busch und Ridder<sup>1)</sup> haben aus Phenylsulfocarbaminsäure und Anilin einen Körper dargestellt, der mit diesem isomer ist, sie schreiben ihm folgende Konstitution zu



Ob diese beiden Körper wirklich nur isomer oder auch identisch sind, läßt sich zurzeit nicht entscheiden, da dieses Anilinsalz weder analysiert, noch näher beschrieben ist. Erweisen sich beide Substanzen als identisch, was wahrscheinlich ist, dann tritt bei der Einwirkung von schwach basischem Anilin auf die Phenylsulfocarbaminsäure eine Umlagerung ein. Für die dem Phenyl-phenylhydrazoniumdithiocarbamat zugeschriebene Konstitution spricht die Abspaltung von Phenylsenföhl, wenn man seine alkoholische Lösung mit Säure versetzt und erwärmt.

Phenylhydrazonium-Benzidin-dithiocarbamat,



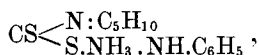
Wie schon oben erwähnt, bewirkt Ammoniak beim Benzidin die Bildung eines Bi-dithiocarbamats, indem beide Amidogruppen in Re-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 843 [1897].

aktion treten; die Gegenwart des schwächer basischen Phenylhydrazins führt nur eine Amidogruppe in Dithiocarbamat über. Aus der alkoholischen Lösung der Komponenten scheidet sich schnell diese Verbindung in gelblichen, zu Kugeln vereinigten Krystallen ab, die bei 120° unter Gasentwicklung schmelzen, dann fest werden (Übergang in Thiocarbamid), um wiederum bei 189° zu schmelzen.

$C_{19}H_{20}N_4S_2$ . Ber. S 17.4. Gef. S 16.5.

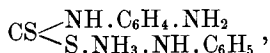
In alkoholischer Lösung verbinden sich Phenylhydrazin mit Piperidin und Schwefelkohlenstoff unter Erwärmen wahrscheinlich zu Phenylhydrazonium-piperylen-dithiocarbamat,



das sich in weißen, bei 128° schmelzenden Krystallen ausscheidet.

$C_{12}H_{19}N_3S_2$ . Ber. S 24.16. Gef. S 24.42.

Phenylhydrazonium-*p*-phenylendiamin-dithiocarbamat,



scheidet sich aus der ätherisch-alkoholischen Lösung der Komponenten in feinen, farblosen Nadeln ab, die bei 109° schmelzen.

$C_{12}H_{16}N_4S_2$ . Ber. S 21.9. Gef. S 21.2.

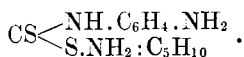
Phenylhydrazin, Tetrahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff liefern in ätherischer Lösung ebenfalls ein in sehr feinen Nadeln krystallisierendes, bei 122° schmelzendes Dithiocarbamat, das nicht näher untersucht wurde.

### III.

Das Piperidin kann auch die Bildung der Dithiocarbamate der schwachen Amine vermitteln; aber es stellt einen weniger wirksamen Vermittler dar als das Phenylhydrazin oder Ammoniak, da es nicht vermag, alle diejenigen Amine, die bei Gegenwart der beiden letzteren reagieren, in Dithiocarbamate überzuführen.

Piperidonium-phenyldithiocarbamat,  $CS \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ S.NH_2:C_5H_{10} \end{cases}$ , scheidet sich aus dem Gemische von Piperidin, Anilin und Schwefelkohlenstoff in gelblichen, blättrigen Krystallen aus, die bei 97° schmelzen und beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung Phenylsenföl abscheiden.

$C_{12}H_{18}N_2S_2$ . Ber. S 25.20. Gef. S 24.70.



Auf analogem Wege wurde aus der alkoholischen Lösung der Komponenten das Piperidonium-*p*-phenylendiamin-dithiocarbamat in farblosen Krystallen erhalten, die bei 114—115° schmelzen.

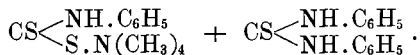
$C_{12}H_{19}N_3S_2$ . Ber. S 24.25. Gef. S 25.02.

#### IV.

Schon früher habe ich beobachtet, daß das Tetramethylammoniumhydrat die Bildung der Dithiocarbamate schwacher Basen bewirkt, aber in ganz anderer Weise, als die bisher in Betracht gezogenen vermittelnden Basen. Überläßt man eine alkoholische Lösung von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Tetramethylammoniumhydrat sich selbst, so scheiden sich nach einigen Tagen zuerst weiße, blättrige Krystalle des Sulfocarbanilids aus; wiederum nach einigen Tagen erscheinen dann dazwischen gelbe Nadeln, und zwar vermehren sich diese in demselben Maße, wie jene verschwinden, und schließlich bleiben nur noch die gelben Nadeln übrig. Erhitzt man die Reaktionsmasse, so geht der gelbe Körper in Lösung, und der beschriebene Vorgang spielt sich wiederholt ab. Wird die gelbe Substanz von den Mutterlaugen abgesondert, so konnte man sie aus Alkohol oder Aceton unverändert umkrystallisieren.

Die schön ausgebildeten Nadeln schmelzen gegen 150°, lösen sich in heißem Alkohol leichter als in kaltem, in Wasser sind sie unlöslich. Beim Kochen mit Wasser oder durch die Behandlung mit Säuren spalten sich Thiocarbanilid und Senföl ab. Mit Alkali bildet sich eine gelbe Lösung unter Abspaltung von Thiocarbanilid. Diese Substanz zersetzt sich schon beim Stehen, wobei Phenylsenfölggeruch auftritt.

Die Analyse stimmt mit folgender Formel überein:



$C_{24}H_{30}N_4S_3$ . Ber. C 61.28, H 6.88, N 11.91, S 20.43.

Gef. » 61.56, » 6.65, » 12.02, » 20.45.

Hr. Dr. Stoiljkowitsch hatte die Liebenswürdigkeit, die Größe des Molekulargewichts nach der Methode der Siedepunktserhöhung zu bestimmen und fand 496 statt der berechneten 470. Dieser Körper ist also zusammengesetzt aus Tetramethylammonium-phenyldithiocarbamat und Thiocarbanilid, wofür auch die erhaltenen Abbauprodukte sprechen.

Chemisches Laboratorium der Universität zu Belgrad.