

III. G. Schultz und H. Beyschlag:

Über die Einwirkung von Schwefel auf *m*-Toluyldiamin ¹⁾. II.

[Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 13. Februar 1909.)

Über die Vorgänge bei der Entstehung von Polysulfiden durch Einwirkung von Schwefel auf *m*-Toluyldiamin.

Die erste Gruppe der Umwandlungen aromatischer Verbindungen bei der Reaktion mit elementarem Schwefel ist der Übergang derselben in Körper vom Typ der Polysulfide. Durch die charakteristische Eigenschaft des entstehenden Polysulfid-Gemisches, nicht zu krystallisieren, wird die Untersuchung des Reaktionsproduktes und damit ein Einblick in das Wesen der Reaktion sehr erschwert. Dazu kommt noch, daß die Polythiogruppe als solche labil ist und unter gewissen Umständen sich zur Monosulfidgruppe abbauen kann.

Aus solchen Polysulfiden (den bei den Schwefelungsreaktionen entstehenden »Harzen«) konnten in einer Reihe von Fällen ²⁾ reine Disulfide dargestellt werden, z. B. die von Phenol, Naphthol, Anilin. Ferner gelang es, aus den Reaktionsprodukten von Anilin, Toluidin, Diphenyl- und Dinaphthylamin u. a. die entsprechenden Monothioderivate zu isolieren. Derartige Mono- und Disulfide wurden nun folgendermaßen als Produkte der direkten Schwefel-Einwirkung charakterisiert:

- a) $2 RH + 2 S = R \cdot S \cdot R + SH_2$ (Entstehung von Monosulfid),
- b) $2 RH + 3 S = R \cdot S_2 \cdot R + SH_2$ (» » Disulfid).

Untersuchungen von K. A. Hofmann ³⁾ drängen aber zu Zweifeln an der vollen Berechtigung der Gleichung a für die Entstehung der Monosulfide. Er stellte nämlich fest, daß das (beim Verschmelzen von Anilin mit Schwefel entstehende) Dithioanilin beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf höhere Temperaturen in Monothioanilin übergeht, ferner, daß in der Anilin-Anilinchlorhydrat-Schwefelschmelze in demselben Maße der Gehalt an Monothioanilin zunimmt, als der Gehalt an Dithioanilin sich vermindert. Dadurch wird das Monothioanilin als Abbauprodukt des Dithioanilins charakterisiert (dieser Abbau der Dithiogruppe erscheint lediglich als spezieller Fall der

¹⁾ Vergleiche auch die voranstehende Abhandlung.

²⁾ Ausführliche Literaturnachweise siehe W. Beyschlag, Dissertation.

³⁾ Diese Berichte **27**, 2807, 3320 [1894].

allgemeinen Eigenschaft der Polysulfide in niedrigere Sulfide überzugehen):

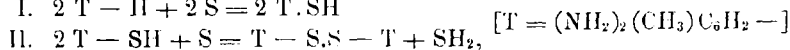
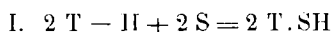


Die Entstehung der Polysulfide des *m*-Toluylendiamins bei der Einwirkung von Schwefel auf diese Base kann sich unmöglich auf dem Wege der direkten Substitution, also im Sinne obiger Gleichungen vollziehen. Dies ergibt sich schon aus der Tatsache, daß durch Variierung der zur Einwirkung gelangenden Mengen Schwefels kein entscheidender Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausgeübt werden kann. Es entstehen immer Polysulfide des *m*-Toluylendiamins, sei es, daß die der Mono-, Di- usw. oder die der Pentasulfid-Stufe (im Mittel) entsprechenden Mengen Schwefel zur Einwirkung gebracht werden. Die Reaktion war sogar noch nicht einmal beendet, wenn bei Verwendung geringerer Schwefelmengen auch aller elementarer Schwefel längst aufgebraucht war. Festgestellt konnte nur werden, daß die Ausbeuten, berechnet auf *m*-Toluylendiamin mit Vermehrung des Schwefels sich verbesserten. Zudem war es trotz vieler dahingehender Versuche niemals möglich, Monothio-*m*-toluylendiamin in dem Reaktionsprodukt aufzufinden.

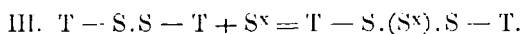
Die experimentelle Feststellung, daß Dithio-*m*-toluylendiamin in alkoholischer Lösung reichliche Mengen Schwefel mit großer Geschwindigkeit aufzunehmen vermag, ist geeignet, Aufklärung über den Mechanismus der Polysulfidbildung zu geben.

A. Einwirkung von Schwefel auf Dithio-*m*-toluylendiamin: beim Kochen einer (ca. $\frac{1}{30}$) alkoholischen Lösung von Dithio-*m*-toluylendiamin mit Schwefel werden bis zu sechs Atome desselben pro Disulfidmolekül gelöst. Eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff findet hierbei nicht statt, das Disulfid verändert sich lediglich durch Übergang der Dithio- in die Monothiogruppe. Die Aufnahme von Schwefel erfolgt nicht in dem Sinne einer durch eine spezielle Formelgleichung ausdrückbaren Reaktion unter Bildung eines einheitlichen Additionsproduktes. Es entsteht vielmehr ein Gemenge verschiedener Polysulfide, welche anscheinend komplizierte Gleichgewichte mit einander bilden. Durch Einengen der alkoholischen Lösungen konnten Polysulfide mit allen charakteristischen Eigenschaften (s. vor. Abh.) abgeschieden werden, deren Schmelzpunkt mit steigendem Schwefelgehalt niedriger wurde. Die heißen, alkoholischen Lösungen scheiden, etwa bei der Stufe des Pentasulfids beginnend, Schwefel in feinen Nadelchen ab (Schmp. 119–120°), brennbar mit blauer Flamme, fast momentan löslich in Schwefelkohlenstoff. Ob der Schwefel zuvor gebildetem Polysulfid entstammt, oder ob ein Umlösen des Schwefels neben der Entstehung von Polysulfid stattgefunden hat, konnte nicht bestimmt erwiesen werden.

Die Momente, wie sie bei der Reaktion zwischen Schwefel und *m*-Toluylendiamin zutage treten, sprechen dafür, daß die Polysulfide durch Addition von Schwefel an Disulfid entstanden sind. Es bleibt also noch übrig, gerade über die Entstehung von Disulfid Rechenschaft zu geben. Die übliche Formulierung der Bildung von Disulfiden durch direkte Schwefeleinwirkung (Gleichung b) verleitet aber der inneren Notwendigkeit einer der Entstehung von Polysulfid vorausgehenden Bildung von Dithioproduct nicht genügenden Ausdruck. Die obige Gleichung b erweist sich jedoch bei näherer Betrachtung als der summarische Ausdruck zweier Phasen:



welche nun tatsächlich ein zwangloses Bild von der Entstehung der Disulfide geben. Demnach besteht die erste Stufe der Schwefeleinwirkung auf *m*-Toluylendiamin in der Überführung desselben in sein denkbar einfachstes Reaktionsprodukt, das Thiophenol, welches im weiteren Verlaufe der Reaktion ähnlich wie durch Oxydation in Disulfid übergeführt wird. Mit der Entstehung von Disulfid sind die Vorbedingungen für die Bildung der Polysulfide erfüllt:



Besteht diese Auffassung über die Bildung der Polysulfide des *m*-Toluylendiamins zu Recht, dann muß *m*-Diamino-*m*-thiokresol unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Polythio-*m*-toluylendiamin übergehen. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

B. Die Einwirkung von Schwefel auf *m*-Diamino-*m*-thiokresol. Eine Lösung von 3 g *m*-Diamino-*m*-thiokresol in 250 ccm Alkohol wird mit 1 g pulverisiertem Schwefel versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Es entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoff. Die Gasentwicklung ist nach 1—2-stündiger Kochdauer noch nicht beendet, der Schwefel geht bei der Reaktion allmählich in Lösung. Es bilden sich die Polysulfide des *m*-Toluylendiamins, welche völlig identisch sind mit den durch direkte Schwefel-Einwirkung auf die Base entstandenen Produkten. Nach mehrstündigem Erhitzen wird die alkoholische Lösung in stark verdünnte, abgekühlte Salzsäure gegossen und aus der klaren Lösung durch Ammoniumhydroxyd Polythio-*m*-toluylendiamin abgeschieden (über 3 g).

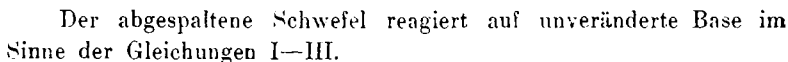
Die Vorgänge bei der Entstehung von Polysulfiden des *m*-Toluylendiamins haben gewöhnlich mit dem Verbrauch des elementaren Schwefels noch nicht ihren Abschluß erreicht. Es wurde bereits erwähnt, daß, besonders bei Verwendung geringerer Mengen Schwefel,

die Reaktionslösung nach dem völligen Verbrauch desselben noch 10 Stunden und länger erhitzt werden kann, ohne daß die Schwefelwasserstoff-Entwicklung und sohin auch die Reaktion völlig zum Stillstand gekommen wäre. Es konnte darin kein physikalisch gelöster Schwefel mehr aufgefunden werden: die gelben Ausscheidungen, welche durch Eingießen von Proben der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit in Wasser hervorgerufen wurden, verschwanden nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vollkommen. Die erhaltene glanzhelle Flüssigkeit trübte sich bei Kühlung erst nach längerem Stehen unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel, in ganz derselben Weise wie die Salzlösungen der Polysulfide. Deshalb muß die Fortdauer der Reaktion zurückgeführt werden auf Abspaltung von Polysulfidschwefel (in besonders reaktionsfähiger Form), welcher seinerseits weiter auf unveränderte Base einwirkt. Es konnte auch festgestellt werden, daß Polysulfide auf unverändertes *m*-Toluylendiamin wie auch auf *m*-Diamino-*m*-thiokresol einwirken.

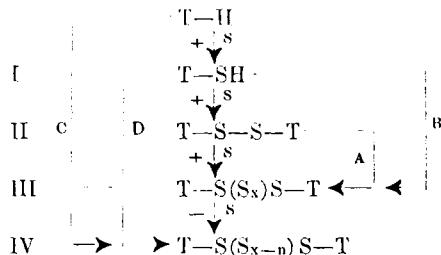
C. Einwirkung von Polysulfiden auf *m*-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung. 0.765 g Dithio-*m*-toluylendiamin werden in 75 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0.5 g feinst gepulvertem Schwefel ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird nicht aller Schwefel gelöst, auch tritt keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abkühlen filtriert man die alkoholische Polysulfidlösung vom Schwefel und versetzt das Filtrat mit 0.71 g *m*-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß beginnt die Entwicklung reichlicher Mengen von Schwefelwasserstoff. Diese war auch nach 6-stündigem Erhitzen noch nicht beendet. Das Reaktionsprodukt wird in etwa $\frac{1}{2}$ l abgekühlten, angesäuerten Wassers gegossen und aus der entstandenen Lösung die Polysulfide mit Ammoniumhydroxyd abgeschieden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator belief sich das Gewicht der erhaltenen Polysulfide auf 1.5 g.

D. Einwirkung der Polysulfide des *m*-Toluylendiamins auf *m*-Diamino-*m*-thiokresol. Eine Lösung von 1.5 g Dithio-*m*-toluylendiamin in 150 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 0.48 g Schwefel auf dem Wasserbade gekocht und nachher erkalten gelassen. Die von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrierte Lösung wird mit einer alkoholischen Lösung von 1.6 g *m*-Diamino-*m*-thiokresol versetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst tritt sehr lebhaft Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, deren Intensität allmählich nachläßt. Nach mehrstündigem Kochen wird die erhaltene alkoholische Lösung verarbeitet, wie oben angegeben.

Bei den eben beschriebenen Vorgängen entlasten sich die Polysulfide unter Abspaltung von reaktionsfähigem Schwefel, wobei niedrigere, relativ beständigere Sulfide entstehen.



Durch die Synthesen A—D der Polysulfide des *m*-Toluyldiamins, welche als Teile der Gesamtreaktion (Einwirkung von Schwefel auf Base) anzufassen sind, wird deren Entstehung über alle verwendeten Zwischenkörper und der Verlauf der Reaktion im Sinne der Gleichungen I—IV sehr wahrscheinlich. Neben der Wirkung des ele-



mentaren Schwefels ist also die Wirkung des in den Polysulfiden aufgespeicherten Schwefels in Betracht zu ziehen. Auch wird das Nichtauftreten des einfachsten Sulfides, des Monothiotoluylendiamins, durch obige Annahme motiviert. In alkoholischer Lösung konnte nicht einmal ein Abbau der Polysulfide bis zu reinem Disulfid erreicht werden. Erst bei Verwendung des höher siedenden Amylalkohols als Lösungsmittel und Steigerung der Temperatur auf etwa 130° reagierten Dithio-*m*-toluylendiamin und *m*-Toluylendiamin unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche nur auf die Deformation der Dithiogruppe zurückgeführt werden kann.

München, den 12. Februar 1909.