

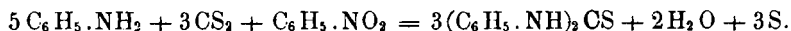
### 350. Rudolf Krulla: Eine neue Gruppe metallorganischer Verbindungen der aromatischen Thioharnstoff-Reihe.

(Eingegangen am 26. Juli 1913.)

Die Darstellung des phenylierten Thioharnstoffs gelingt gut und relativ rasch durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen von Anilin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefel oder Wasserstoffsuperoxyd. Während der erstere katalytisch wirken dürfte, hat ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd den Zweck, den beim Prozeßverlauf freiwerdenden Schwefelwasserstoff zu oxydieren, aus der Lösungsphase auszuschcheiden und so die Einstellung eines Gleichgewichtes zu verhindern, den Prozeß also in einem Sinne quantitativ durchzuführen:



Da der unvollständigen Mischbarkeit wegen eine gleichzeitige Verwendung von Anilin bzw. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd Schwierigkeiten bietet, habe ich versucht, den freiwerdenden Schwefelwasserstoff auf andre Weise aus der Lösungsphase zu eliminieren. Dies gelang auch durch Zusatz von Nitrobenzol an Stelle des Wasserstoffsuperoxydes. Nach längerem Stehen scheidet sich der gewünschte Diphenyl-thioharnstoff in schönen großen Krystallen aus, bloß durch einzelne kleine Schwefelkrystalle verunreinigt:



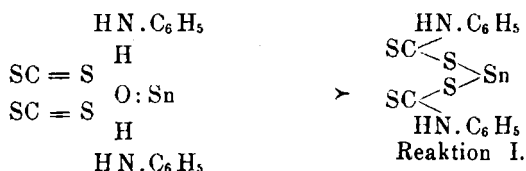
Ein zweiter Weg bot sich mir in der Verwendung von Metallverbindungen zur Bindung des Schwefelwasserstoffs.

Am einfachsten zugänglich und am wirksamsten erschien mir Blei. Ich versetzte also das alkoholische Anilin-Schwefelkohlenstoff-Gemisch mit trockenem, frisch vorbereitetem Bleihydroxyd und schüttelte die Masse. Merkwürdigerweise entstand nun aber kein Bleisulfid, sondern nach einigen Minuten erstarrte das Ganze zu einem festen Krystallbrei unter gleichzeitiger Erwärmung. Wurde wenig Bleihydroxyd und viel Alkohol verwandt, so schlug die Farbe von Weiß in Chamois um, und die mit Alkohol und sehr verdünnter Salpetersäure zuletzt nochmals mit Alkohol gereinigte und abgenutzte Masse erschien unter dem Mikroskope als eine Summe feiner Krystallnadeln; auch deren sternförmiges Anwachsen in einem Tropfen frisch bereiteter Mischung ließ sich wunderbar wahrnehmen. Wurden größere Konzentrationen der Ausgangsmaterialien in Anwendung gebracht, also wenig Alkohol, so ging die Farbe von Weiß über Rot in Schmutzig-

grün über, unter gleichzeitiger bedeutender Erwärmung und Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

Nun wurden andre Metalle herangezogen und zwar nicht nur die Hydroxyde, sondern auch die Oxyde, Chloride usw. Da ergab sich nun, daß auch Zinn (Hydroxyd und Chlorür) und Wismut (Oxyd) ähnliche Verbindungen zu liefern imstande sind. Speziell das gelbe Zinnsalz entstand mit Hilfe von Zinnhydroxyd so rein und prompt, daß ich es zum Ausgangspunkte für die Konstitutionsbestimmung verwendete. Merkwürdigerweise entstand auch bei keinem andren Metall mehr eine gleichzeitige Schwefelwasserstoff-Entwicklung; lediglich beim Blei unter Verwendung stärkerer Konzentrationen war dies der Fall.

Meine Vermutung war nun, und die Analyse bestätigte ihre Richtigkeit, daß sich ein metallhaltiges Zwischenprodukt vom Charakter der Dithio-carbamidsäure bildete<sup>1)</sup>:



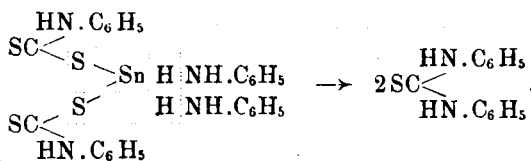
Hr. Professor Dr. M. Bamberger hatte nun die Liebenswürdigkeit, eine Analyse des so erhaltenen Zinnsalzes in seinem Laboratorium an der K. K. Technischen Hochschule zu Wien ausführen zu lassen; ich bin ihm hierfür zu besonderem Danke verbunden.

Die Analyse ergab:		Nach obiger Formel vermutet:	
C	35.99% und 36.92%	C <sub>14</sub>	entsprechend 36.93%
H	2.83 » » 2.64 »	H <sub>12</sub>	» 2.66 »
N	6.20 » » 6.28 »	N <sub>2</sub>	» 6.18 »
S	30.20 » » 30.24 »	S <sub>4</sub>	» 28.19 »
Sn	26.17 »	Sn	» 26.04 »

Bis auf den Schwefelgehalt stimmen die Analysenresultate sonach auffallend gut mit der vermuteten Formel überein. Die vorhandenen Abweichungen dürften auf die diversen Schwierigkeiten zurückzuführen sein, mit denen man hier zu kämpfen hat und die aus den allgemeinen Eigenschaften der Salze dieses Typs erhellen. So können sie eigentlich nicht umkrystallisiert, sondern nur gereinigt werden und

<sup>1)</sup> Man vergleiche hiermit die aus Dialkylthioharnstoff und Quecksilberchlorid herstellbaren Körper, z. B.  $\text{SC} < \begin{array}{c} \text{HN.C}_2\text{H}_5 \\ \text{S.HgCl} \end{array} >$ .

zwar einerseits mit Alkohol, andererseits mit einer das unverbrauchte Oxyd oder Hydroxyd lösenden sehr verdünnten Säure, z. B. Salpetersäure bei Blei oder Salzsäure bei Zinn. Ferner sublimieren und zersetzen sich diese Salze schon bei mäßigem Erhitzen. Sie sind fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; eine Ausnahme bildet Aceton und acetonhaltiger Alkohol, aus denen sie beim Verdampfen flockig ausfallen und das langnadlige Wismutsalz, das in Alkohol sehr löslich ist. Beim Erwärmen tritt auch in Lösung leicht Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht vorerst glatt das betreffende Metallsalz und normaler Diphenyl-thioharnstoff (Reaktion II), desgleichen bei längerem Stehen mit Anilin (allgemeine Reaktion III).



Bei manchen Metallen, z. B. bei Arsen (Arsensäure) und Antimon geht die Reaktion meist direkt bis zum fertigen Thioharnstoff, so daß man ein Zwischenprodukt wie das obige Zinnsalz kaum fassen kann. Es resultiert dann unter beträchtlicher Wärmetönung ein gelber Krystallbrei, den man durch heißen Alkohol in seine zwei Gemengteile, Arsensulfid und Diphenyl-thioharnstoff trennen kann.

Bei dem Bleisalze scheint, wie sich schon aus dem doppelten Farbenwechsel und der Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermuten läßt, leicht ein etwas anderer, stufenweiser Prozeß vor sich zu gehen, während sich das Kupfer in seinem Verhalten den Alkalimetallen anschließt und Xanthogenate bildet.

Analog dem Anilin reagieren auch alle jene seiner Homologen, die nicht zu sehr mit sauren Gruppen belastet sind, also noch genügend basisch dissoziieren. Hierbei reagiert Blei (Oxyd oder Hydroxyd) noch in vielen Fällen, wo Zinn bereits keine Reaktion mehr liefert. Derartige Zwischenkörper ergaben noch: *p*-Toluidin, Monomethyl-anilin, *p*-Amino-phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin usw. Keine Reaktion ergab beispielsweise Diphenylamin.

Zusammenfassend möchte ich sagen: Die genügend basischen, aromatischen, primären und sekundären Amine geben gemischt mit Schwefelkohlenstoff und dem Oxyd bzw. Hydroxyd (oder Salze) gewisser Schwermetalle unter starker Wärmetönung verschieden stabile metallhaltige Verbindungen (Reaktion I), die als Salze aromatisch substituierter Dithiocarbamidsäuren und als Zwischenprodukte zum aromatisch substituierten Thioharnstoff aufzufassen sind. Ihre Grundeigenschaften sind oben kurz erwähnt.

Die Reaktionen (II und III) gestatten, mit Hilfe dieser Zwischenkörper in einfacher Weise die verschiedensten, komplizierter substituerten, auch asymmetrischen aromatischen Thioharnstoffe darzustellen.

Der ganze Bereich dieser neuen Körperklasse erscheint der leichten Zugänglichkeit und Reaktionsfähigkeit wegen weiterer Durchforschung wert.

Berndorf, Nied.-Österr.

### 351. R. J. Meyer und M. Weinheber: Das Atomgewicht des Yttriums. 2. Mitteilung über Yttrium.

(Eingegangen am 30. Juli 1913.)

In einer Mitteilung über die Reindarstellung und das Atomgewicht des Yttriums haben R. J. Meyer und J. Wuorinen <sup>1)</sup> über neue zweckmäßige Wege zur Darstellung reiner Ytter-Erde berichtet. Die angewandte Methode bestand in der fraktionierten Hydrolyse der phthalsäuren Salze, wodurch eine völlige Abtrennung der Erbin-Erden in verhältnismäßig kurzer Zeit erzielt wurde; weiterhin in der Anwendung von Natriumsulfat-Fällungen zur Beseitigung der Terbin-Erden, schließlich in einer Reihe von Fällungen mit Kaliumjodat, die zur endgültigen Reindarstellung führten.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Yttriums in den Endfraktionen wurde durch Ermittlung des Verhältnisses  $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$  ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das auf 400—500° zur Gewichtskonstanz erhitzte Sulfat gegen Methylorange schwach sauer reagierte, so daß es erforderlich wurde, das Gewicht desselben noch durch Titration seiner Lösung mit Natronlauge zu korrigieren. Leider wurde damals bei der Berechnung der Atomgewichte versehentlich für Schwefel der abgerundete Wert 32.0 eingesetzt an Stelle des genauen Wertes 32.07. Hierdurch wurde die Zahl für das Atomgewicht um ungefähr 0.1 Einheiten zu niedrig berechnet. Die beiden definitiven Bestimmungen von R. J. Meyer und J. Wuorinen, die für  $S = 32.0$  zu den Zahlen 88.60 und 88.64 führten, ergeben tatsächlich folgendes Resultat:

	Gewogen Oxyd	Gewogen Sulfat korr.	Atomgewicht
1.	0.5544	1.1452	<b>88.71</b>
2.	0.9003	1.8595	<b>88.73</b>

Es erschien nun aber wünschenswert, dieses Ergebnis noch durch eine Reihe von neuen Bestimmungen zu bestätigen. Wir haben des-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 80, 7 [1913].