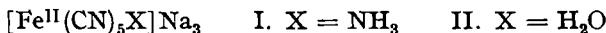


341. Heinz-Werner Schwechten: Über eine Farbreaktion der Thiocarbonylverbindungen. (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Wie Baudisch¹⁾ fand, treten intensive Färbungen auf, wenn man eine wäßrige Lösung von Prusso-ammoniak-natrium (I) oder Prusso-aquo-natrium (II) mit der wäßrigen Lösung eines aromatischen Nitroso-



körpers versetzt. Der Träger dieser Farbreaktion ist nach Baudisch eine Prussoverbindung, die an Stelle des X (s. o.) den aromatischen Nitrosokörper als Neutralteil enthält. Ich selbst habe nun schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß, ebenso wie die aromatischen Nitrosokörper, auch gewisse Thiocarbonylverbindungen zur Farbreaktion mit Prusso-ammoniak-natrium befähigt sind, indem sie wahrscheinlich als Neutralteil in den Prusso-Rest eintreten. Diese Analogie im Verhalten der Nitrosokörper und Thiocarbonylverbindungen ist jetzt besonders interessant im Hinblick auf die Tatsache, daß in der letzten Zeit wiederholt sowohl für die aromatischen Nitrosoverbindungen²⁾ wie für die aromatischen Thio-ketone³⁾ radikal-artige Formeln (unter Auflösung der Doppelbindung) befürwortet worden sind⁴⁾.

Diese Farbreaktion der Thiocarbonylverbindungen hängt anscheinend von zwei Vorbedingungen ab: 1. muß die Thiocarbonylverbindung selbst eine gewisse Farbtiefe aufweisen und 2. muß sie in gewissem Grade in Wasser bzw. in Methanol löslich sein. Prusso-ammoniak-natrium löst sich nämlich allein in Wasser und, allerdings nur wenig, in Methanol. Die erste Bedingung ist z. B. nicht erfüllt für den Thio-harnstoff, seine Alkyl- und Arylderivate und die Thioamide der gesättigten Fettsäuren; bei diesen farblosen oder fast farblosen Substanzen kann man keine oder zum mindesten keine augenfällige Reaktion feststellen. Dagegen ist schon die schwach gelbe Farbe des Thio-benzamids ausreichend für das Zustandekommen einer auffallenden Farberscheinung. Besonders bemerkenswert ist es, daß auch der im Gegensatz zu den farblosen Alkyl- und Aryl-thioharnstoffen schön gelbe N,N'-Diacetyl-thioharnstoff eine deutliche Farbreaktion gibt. Die zweite Bedingung ist z. B. nicht erfüllt für die höhermolekularen aromatischen Thio-ketone: Thio-benzophenon, Dimethoxy-, Diäthoxy-thiobenzophenon und Xanthion. Dagegen tritt die Reaktion sehr glatt ein beim γ-Thio-α,α'-dimethyl-pyron, das in gewissem Maße in Wasser löslich ist, und, wenigstens in Methanol-Lösung, auch beim Thio-acetophenon.

In der folgenden Tabelle sind die von mir mit positivem Erfolge geprüften Thiocarbonylverbindungen, ihre Eigenfarbe und die Farbe der Reaktionsprodukte angeführt. Keine oder jedenfalls keine deutliche Reaktion gaben, außer den oben erwähnten Substanzen, noch Schwefelkohlenstoff, sowie Salze und Ester der Xanthogensäure. Zur Ausführung der Reaktion wurde gewöhnlich eine wäßrige Lösung von Prusso-ammoniak-natrium mit

¹⁾ O. Baudisch, B. 54, 413 [1921], 55, 2702 [1922], 62, 2699, 2706 [1929].

²⁾ P. Walden, „Die freien Radikale“, und St. Goldschmidt, A. 442, 246 [1925].

³⁾ H. Staudinger, B. 61, 1836 [1928], und A. Schönberg, B. 62, 195 [1929].

⁴⁾ E. Bergmann u. Mitarbeiter, B. 63, 2576 [1930].

der zu untersuchenden festen Substanz oder deren ätherischer Lösung geschüttelt; bei Verwendung von Methanol wurde die Methanol-Lösung der Substanz mit festem Prusso-ammoniak-natrium behandelt.

Geprüfte Subst.	Farbe d. Subst.	Farbe d. Reaktionsprodukte in Wasser	Farbe d. Reaktionsprodukte in Methanol
<i>N,N'</i> -Diacetyl-thioharnstoff.....	gelb	braunrot	tiefrot
Thio-carbonylchlorid	rot	violett	—
Thio-benzamid	schwach gelb	orange	orangerot
Thio-benzoanilid	gelb	—	tiefrot
Thio-oxanilsäure	gelb	orange	—
Thio-oxanilid	gelb	—	bordeauxrot
Thio-oxanilid-sulfonsäure	gelb	tiefbraunrot	—
Rubeanwasserstoff	orangerot	violett	blau
Dithio-essigsäure	rotgelb	violettrot	—
Dithio-benzoësäure	rotviolett	blau	—
γ -Thio- α,α' -dimethyl-pyron	gelb (in Petroläther rot)	violettrot	tiefviolett
Thio-acetophenon	—	—	grünstichig blau

Die auftretenden Färbungen sind zuweilen erheblich intensiv, und zwar sind die Methanol-Lösungen der jeweiligen Reaktionsprodukte auffallend viel tiefer gefärbt als die wäßrigen; vor allen Dingen fällt diese Erscheinung beim Thio-dimethyl-pyron und beim Rubeanwasserstoff ins Auge. Sodann weisen die verdünnten Methanol-Lösungen noch einen weiteren Unterschied gegenüber den wäßrigen auf: sie verfärben sich langsam bei Luft-Zutritt, die violette Farbe der Lösung des Thio-dimethyl-pyron-Komplexes z. B. geht mit der Zeit in tiefgrün über. Offenbar handelt es sich hierbei um die Autoxydation zu den entsprechenden, ebenfalls tieffarbigen Prussi-Verbindungen. Dieselbe Autoxydierbarkeit bemerkte Baudisch⁵⁾ bei wäßrigen Lösungen von Prusso-ammoniak-natrium, die Stickstoffwasserstoffsäure enthielten. Nach eigenen Beobachtungen verhalten sich Lösungen von Prusso-ammoniak-natrium, die mit Rhodanwasserstoffsäure oder mit Thio-harnstoff + Essigsäure versetzt sind, ähnlich: Durch Autoxydation, oder schneller durch Wasserstoffsperoxyd, entstehen violettblau bzw. tiefblau gefärbte Lösungen, die vermutlich die entsprechenden Prussi-Komplexe⁶⁾ enthalten. Allerdings geht in beiden Fällen die Autoxydation in wäßriger Lösung sehr viel langsamer vor sich als in dem von Baudisch studierten Falle, in Gegenwart von Methanol dagegen — in Analogie mit den oben angeführten Methanol-Lösungen — sehr schnell.

Wenn man die Tabelle übersieht, so fällt bei den untersuchten Thiocarbonylverbindungen das Fehlen der Thio-aldehyde auf. Nun sind meines Wissens Thio-aldehyde in monomerer Form überhaupt nicht bekannt, die polymeren Formen depolymerisieren sich in Lösung eben nicht etwa analog

⁵⁾ B. 62, 2704 [1929].

⁶⁾ Der Rhodano-prussi-Komplex ist vermutlich identisch mit einem von Tarugi (C. 1927, I 1430, 1928, I 675) aus Nitroprussidnatrium + Kaliumrhodanid in alkalischer Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhaltenen blauen Körper. Eine blaue Farbreaktion von Thio-harnstoffen mit Derivaten des Nitroprussidnatriums beschreibt I. W. Grote, C. 1932, I 846.

dem dimeren Nitroso-benzol. Um so überraschender war es darum, als festgestellt wurde, daß eine äußerst intensive, dunkelblaue Färbung auftritt, wenn man in die Lösung bzw. Suspension gewisser Aldehyde in einer wäßrigen Lösung von Prusso-ammoniak-natrium Schwefelwasserstoff einleitet. In Methanol findet die Reaktion ebenfalls statt, und zwar mit einer mehr grünlichblauen Färbung. Ich möchte annehmen, daß es sich bei dieser Farberscheinung um die Reaktion des monomeren Thio-aldehyds handelt, der in *statu nascendi* vom Prusso-Rest abgefangen und dadurch an der Polymerisierung gehindert wird. Das scheint mir aus folgenden Tatsachen hervorzugehen: 1. gibt das monomere Thio-acetophenon die Reaktion in Methanol mit genau derselben Farbe, und 2. verhalten sich die aus Thio-acetophenon und die aus irgendeinem der Aldehyde + H_2S mit Prusso-ammoniak-natrium gewonnenen blauen Lösungen durchaus gleich. Säuert man sie nämlich mit verd. Essigsäure an, so schlägt ihre Farbe in rotviolett, mit Mineralsäuren in violettrot um; wie dieser Farbumschlag zu erklären ist, erscheint vorläufig ganz unerfindlich. Beim Versetzen mit Lauge oder Ammoniak im Überschuß kehrt die blaue Farbe für kurze Zeit wieder, um dann unter Zersetzung und Trübung ganz zu verschwinden.

Eine ganze Anzahl von Aldehyden wurde auf ihre Befähigung zu dieser Farbreaktion hin untersucht, darunter folgende mit positivem Ergebnis: Benzaldehyd, *m*- und *p*-Toluylaldehyd, *p*-Phenyl-benzaldehyd, *p*-Brom- und *p*-Jod-benzaldehyd, Salicylaldehyd, *m*- und *p*-Oxy-benzaldehyd, *p*-Methyl-salicylaldehyd, Anisaldehyd, *p*-Äthoxy-benzaldehyd, Vanillin, Piperonal, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd (sehr zersetztlich), *p*-Cyan-benzaldehyd, Terephthaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (reagiert langsam!), Zimtaldehyd, α -Chlor-zimtaldehyd, Furfurol, Crotonaldehyd, Citral (die letzten beiden etwas violettstichig). Außerdem reagiert auch eine Reihe von Derivaten dieser Aldehyde entsprechend, so z. B. Schiff'sche Basen⁷⁾ (Dibenzal-*p*-phenylen-diamin) und Azine (Dianisal-azin).

Dagegen lassen die niederen gesättigten aliphatischen Aldehyde unter denselben Bedingungen keine oder nur eine ganz schwach rötliche Färbung entstehen. Önanthol und Citronellal geben in Wasser schwach rote bzw. bräunlichrote, in Methanol violettstichig rote Lösungen. Mit Phenyl-acetaldehyd und ähnlich mit β -Phenyl-propionaldehyd erhält man in Wasser unter starker Trübung bräunlichrote, in Methanol violettrote Färbungen, die nach längerer Zeit in blau übergehen. Kein einziges Keton — es wurde eine große Anzahl der verschiedensten daraufhin untersucht — reagierte in ähnlicher Weise unter Blaufärbung.

Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint mir die Behauptung gerechtfertigt, daß nur Aldehyde, deren Carbonylgruppe eine Ungesättigtheit (Äthylen -Doppelbindung oder aromatisches System) benachbart ist⁸⁾, und einige von ihren Derivaten zu den typischen, blauen Farbreaktion befähigt sind. Als besonders schönes Beispiel hierfür möchte ich noch einmal

⁷⁾ Nach Fries (A. 454, 262 [1927]) erhält man aus Schiff'schen Basen mit H_2S in alkohol. Lösung die trimeren Thio-aldehyde.

⁸⁾ Eine besondere Reaktionsfähigkeit α , β -ungesättigter Aldehyde hat auch Malowan (Über die Wirkung von Aldehyden auf Lösungen von Molybdänblau, Kolloid-Ztschr. 55, 342 [1931]) konstatiert.

Citral und Citronellal anführen: nur der erste als α, β -ungesättigter Aldehyd gibt die Reaktion. Man wird also in ähnlichen Fällen mit Hilfe dieser Farbreaktion eine schnelle Entscheidung darüber herbeiführen können, ob in einem Aldehyd die ungesättigte Stelle der Aldehydgruppe unmittelbar benachbart ist oder nicht. Ob vielleicht auch eine andere benachbarte Unge-sättigtheit (z. B. dreifache Bindung oder Carbonyl-Doppelbindung) dieselbe Wirkung hat, müßte noch festgestellt werden.

Ich habe mich nun bemüht, die Träger dieser Farbreaktion in reinem Zustande zu isolieren; das ist aber bisher leider nicht gelungen. Im besonderen legen die Farbkörper aus Aldehyden + H_2S beim Versuch, sie zu isolieren, eine ungemein große Zersetzung an den Tag. Dagegen konnte wenigstens im Falle des Thio-benzamids und Thio-dimethyl-pyrons schließlich so viel erreicht werden, daß die isolierten⁹⁾ Produkte bei der Analyse ein Atomverhältnis von $Fe : S : Na = 1 : 0.94 : 2.9$ bzw. $= 1 : 0.89 : 2.8$ (statt $= 1 : 1 : 3$, entsprechend der Formel $[Fe(CN)_5X]Na_3$, X = Thio-benzamid bzw. Thio-dimethyl-pyron) aufwiesen. Wenn man den isolierten Thio-benzamid- oder Thio-dimethyl-pyron-Komplex in Methanol-Lösung unter Kühlung mit Ammoniak-Gas behandelt, so gelingt es, die betreffende Thiocarbonyl-prusso-Verbindung durch das Ammoniak zum größten Teil zu zerlegen unter Bildung von unverändertem Thio-benzamid bzw. Thio-dimethyl-pyron und Prusso-ammoniak-natrium.

**342. Richard Kuhn und Alfred Winterstein:
Reduktionen mit Zinkstaub in Pyridin, I. Mitteil.: Umkehrbare
Hydrierung und Dehydrierung bei Cyanin-Farbstoffen.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1932.)

Reduktionsverfahren.

Zur Überführung von Carotinoid-carbonsäuren in ihre Di-hydro-verbindungen haben wir ein sehr gelindes und doch höchst wirksames Reduktionsverfahren benutzt¹⁾, dessen Anwendung auf weitere Farbstoffklassen zur Auffindung labiler, bisher unbekannter Leuko-verbindungen geführt hat. Die Methode besteht in der Einwirkung von Zinkstaub auf die Pyridin-Lösung des Farbstoffs unter Zusatz von ganz wenig Eisessig. Auf diese Weise lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit Hydrierungen ausführen, die mit Zinkstaub und Pyridin allein oder mit Zinkstaub und Eisessig allein auch bei längrem Erhitzen nicht eintreten. Wichtige Vorteile des Verfahrens bestehen in der annähernd neutralen Reaktion des Mediums und dem guten Lösungsvermögen des Pyridins für zahlreiche Substanzen.

⁹⁾ Die Isolierung der Verbindungen geschah folgendermaßen: In eine Lösung von Prusso-ammoniak-natrium und der Thiocarbonylverbindung in wäßrigem Methanol wurde CO_2 eingeleitet, um das abgespaltene Ammoniak zu binden, das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Aceton ausgefällt, unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt und so lange mit Aceton und Äther gewaschen, bis diese ohne Rückstand verdampften. Eine Trennung vom mitausgefällten $(NH_4)HCO_3$, ließ sich aus verschiedenen Gründen nicht durchführen.

¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. 65, 646 [1932].