

Fluorenyl-(9)-isochinoliniumbromid: Bildet sich aus 1 g 9-Brom-fluoren in 2 ccm Benzol mit 1 ccm Isochinolin in 8 Tagen beim Stehenlassen bei 20°; Ausb. 1.25 g (82% d.Th.). Aus 10 Tln. Wasser mit Tierkohle farblose, verfilzte Nadeln, löslich in kaltem Alkohol und in kaltem Chloroform; daraus erscheinen mit Äther quadratische Tafeln der wasserfreien Verbindung, die im polarisierten Licht ein prachtvolles Farbenspiel zeigen. Schmp. (aus Chloroform + Äther) 233° (Zers.).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}]\text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (410.3) Ber. N 3.41 Br 19.47 Gef. N 3.32 Br 19.30

(aus Wasser, lufttrocken).

Das Salz zeigt gelbrote Lumineszenz. In Wasser 1 : 1000 gibt es indigoblaue Flocken mit Natronlauge. Mit 2 n K_2CO_3 bleibt das Wasser farblos, doch schüttelt Chloroform die blaue Base aus; diese ist noch empfindlicher als die aus dem Pyridiniumsalz gewonnene.

Fluorenyl-(9)-chinoliniumbromid wird in mäßiger Ausbeute aus den Komponenten durch 2 Monate langes Stehenlassen in Äther gewonnen. Die aus Wasser erhaltenen Nadeln sind das Dihydrat; Verlust bis 60° 9.8%, die beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen werden (ber. für 2 H_2O 9%). Aus Chloroform + Äther erhält man Blättchen, wohl der wasserfreien Form, vom Schmp. 216–218° (vorher sinternd).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}]\text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (410.3) Ber. N 3.41 Br 19.47 Gef. N 3.47 Br 19.20

(aus Wasser, lufttrocken).

Das Salz zeigt gelbrote Lumineszenz. Aus der wäßr. Lösung fallen mit 2 n NaOH sich rasch verändernde, blaue Flocken.

Das Perchlorat bildet aus viel Wasser kurze, zugespitzte Prismen vom Schmp. 193 bis 194° (Zers.).

45. Günter Hagelloch: Umsetzungen von Kohlenoxysulfid mit Aminen.

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 19. Januar 1950.)

Die Reaktion von Kohlenoxysulfid mit aliphatischen Aminen, die zu Carbaminthiolsäuren führt, wird auf araliphatische und aromatische Amine übertragen. Benzylamin gibt ebenfalls die entsprechende Carbaminthiolsäure, bzw. deren Salz, das sich aber leicht unter Schwefelwasserstoff-Abgabe über Benzylisocyanat als Zwischenstufe weiterverändert. Aromatische Amine geben nur symmetrisch substituierte Harnstoffe.

Die in der Literatur bisher beschriebenen Umsetzungen von Kohlenoxysulfid mit Ammoniak¹⁾ und primären aliphatischen Aminen^{2,3)} sowie mit Piperidin⁴⁾, bei denen ausschließlich Harnstoff bzw. die carbaminthiolsauren Salze der betreffenden Amine erhalten wurden, lassen sich durch die auf anderen Wegen gefundenen Ergebnisse über die Verschiedenheit der CO- und der CS-Bindung im Kohlenoxysulfid vollauf erklären. So ist die CO-Bindung wesentlich stabiler als die CS-Bindung⁵⁾; auch verläuft in Übereinstimmung damit die photochemische Dissoziation nach $\text{CO} + \text{S}^6)$. Beide Reaktionsweisen erklären, warum nur CO.SH-Derivate, nicht aber daneben auch CS.OH-Derivate erhalten werden.

¹⁾ Z. B. I.G.-Farbenindustrie Französ., Pat. 675 493, Engl. Pat. 327 026 (C. 1930 I, 2479, II, 135). ²⁾ M. Freund u. E. Asbrand, A. 285, 173 [1895].

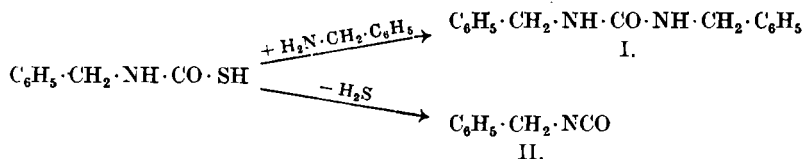
³⁾ R. Anschütz, A. 359, 202 [1908].

⁴⁾ L. I. Brady, Analyt. Chem. 20, 512 [1948].

⁵⁾ Z. B. W. Lochte-Holtgreven u. Mitarbb., C. 1932 II, 1418, 1934 I, 353.

⁶⁾ Z. B. W. Kondratjew u. A. Jakowlewa, C. 1941 I, 2906.

Es sollte die Gültigkeit dieses Reaktionsverlaufs auch bei araliphatischen und aromatischen Aminen untersucht werden. Setzt man Kohlenoxysulfid mit Benzylamin um, so fällt beim Einleiten in eine Lösung der Base in Petroläther in der Kälte ein weißer, feinkristalliner Niederschlag, der das Benzylaminsalz der Benzylcarbaminthiolsäure darstellt. Dieses ist in Petroläther und Äther unlöslich und kann so zur quantitativen Bestimmung von Kohlenoxysulfid Verwendung finden. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Benzol, besonders in der Wärme, löslich, verändert sich jedoch dabei weitgehend unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Schwefelabscheidung und gibt hauptsächlich den entsprechenden *symm.* Harnstoff. Dasselbe tritt bei trockenem Erwärmen oder Schmelzen des Salzes ein. Durch fraktionierte Krystallisation des Salzes aus Benzol wurden neben dem *symm.* Harnstoff noch drei ebenfalls schwefelfreie Verbindungen erhalten. Eine bei 163–164° schmelzende ist identisch mit aus Benzylisocyanat hergestelltem Tribenzyl-isocyanurat, dessen Schmelzpunkt bei 164° gefunden wurde. Eine bei 100° schmelzende Fraktion erwies sich als benzylcarbaminsäures Benzylamin, eine bei 147,5° schmelzende als Benzylharnstoff. Demnach muß der Reaktionsverlauf zum mindesten nicht teilweise durch bloße Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus dem Benzylaminsalz (I) erklärt werden, sondern über intermediär entstehendes Isocyanat (II) – besonders bei trockenem Erwärmen –, das z.Tl. mit bei dieser Umsetzung freierwerdendem Amin zum disubstituierten Harnstoff reagiert, z.Tl. zum Tribenzylisocyanurat trimerisiert. Nicht verbrauchtes freies Amin entweicht oder bildet mit der Kohlensäure der Luft das carbaminsäure Salz.



Rein aromatische Amine reagieren in der Kälte bei gewöhnlichem Druck nicht mit Kohlenoxysulfid. Setzt man die Komponenten dagegen unter Druck bei erhöhter Temperatur um, so bilden sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die entsprechenden disubstituierten *symm.* Harnstoffe. So werden aus Anilin der *symm.* Diphenylharnstoff, aus *o*-Toluidin, *p*-Anisidin und *o*-Chlor-anilin die entsprechenden *symm.* Harnstoffe erhalten; *c*-Phenylendiamin gibt Benzimidazolon.

In Übereinstimmung mit der photochemischen Dissoziation des Kohlenoxysulfids⁶⁾ kann man denselben Reaktionsverlauf bereits bei Raumtemperatur erhalten, wenn man eine Lösung der Reaktionskomponenten der UV-Strahlung eines Quarzbrenners aussetzt. Unter den hier angewandten Temperaturen und Drucken waren die Ausbeuten gering. Sie steigen, wie zu erwarten, bei substituierten Anilinen an in der Reihenfolge der Substituenten: Halogen < H < CH₃ < OCH₃. Die Halogen-Derivate zeigten bereits bei UV-Anregung keine Umsetzung mehr. Noch stärker negativ substituierte Aniline reagieren unter den hier angewandten Bedingungen nicht mehr. Anlagerung an olefinische

Doppelbindung trat ein; die in geringer Menge anfallenden Reaktionsprodukte wurden noch nicht weiter untersucht.

F. Weigert⁷⁾ hatte aus Kohlenstoffoxysulfid und Grignard-Verbindungen, z. B. Phenylmagnesiumbromid, neben Benzthiolsäure und deren Disulfid wenig Triphenylcarbinol erhalten. Setzt man nun Kohlenstoffoxysulfid mit Phenyl-lithium um, so erfolgt ebenfalls glatte Reaktion. Bei dieser erhält man entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit der Lithium-Verbindung viel Triphenylcarbinol neben wenig Benzthiolsäure, indem analog Weigert anfänglich entstandenes Lithiumbenzthiolat als Keton mit weiterem Phenyl-lithium zum Carbinol reagiert.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Kohlenstoffoxysulfids: Diese erfolgte im wesentlichen nach P. Klason⁸⁾ und A. Stock und Mitarbb.⁹⁾; am besten bewährte sich folgendes Verfahren: 600 ccm einer auf 0–5° gekühlten Schwefelsäure (d 1.50) werden mit 60 ccm einer bei Raumtemperatur gesättigten Ammoniumrhodanid-Lösung vermischt. Während die Temperatur von selbst langsam ansteigt, erfolgt ab 20–25° Gasentwicklung, die auf dem Wasserbad bis 35° zu Ende geführt wird. In diesen Größenverhältnissen ließ sich die Reaktion am besten handhaben und die gleichmäßigste Gasentwicklung erreichen. Das Gas wurde zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Kohlendioxyd mit 30-proz. Natron- oder Kalilauge gewaschen, dann zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff durch eine gekühlte Lösung von 1 Tl. Anilin in 3 Tln. Alkohol geleitet⁴⁾ und mit Schwefelsäure und Diphosphorpentoxyd getrocknet.

Umsetzung mit Benzylamin: In eine Lösung von Benzylamin in Petroläther oder Äther wird in der Kälte Kohlenstoffoxysulfid eingeleitet. Es fallen weiße, glänzende Blättchen aus, die abgetrennt, mit dem Lösungsmittel gewaschen und getrocknet werden und das benzylcarbaminthiolsäure Benzylamin darstellen. Unlöslich in Petroläther und Äther, löslich, besonders in der Wärme, in Wasser, Alkohol, Benzol und verd. Alkalilösungen. Rasch erhitzt, färbt sich die Verbindung ab 100° gelb und schmilzt unter Zersetzung um 125°; langsam erhitzt, sintert sie unter Gelbfärbung und Gasentwicklung (Schwefelwasserstoff), wird bei 125–130° wieder farblos und schmilzt unscharf bei 158°.

$C_7H_9N \cdot C_8H_7ONS$ (274.3) Ber. N 10.20 S 11.70 Gef. N 10.15 S 12.02.

Mit Quecksilber(II)-chlorid erhält man ein Quecksilbersalz, das erhitzt Isocyanat abspaltet, in Analogie zu den Beobachtungen von Anschütz³⁾. Beim Ansäuern der alkal. Lösung entsteht Schwefelwasserstoff, Oxydation mit Kaliumferricyanid scheidet Schwefel ab.

Die Verbindung verändert sich langsam beim Stehenlassen. In siedendem Wasser ist sie fast völlig löslich, ein geringer Rückstand erweist sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als *symm.* Dibenzylharnstoff vom Schmp. 169°. Aus dem Filtrat erhält man nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol dieselbe Verbindung.

Fraktionierte Krystallisation aus Benzol ergibt neben den langen Nadeln des Dibenzylharnstoffs feine, wattig verfilzte Nadelchen vom Schmp. 163–164°, deren Misch-Schmelzpunkt mit Tribenzylisocyanurat keine Erniedrigung zeigt. Kochen des Ausgangsprodukts in wäßr. Alkohol mit verd. Wasserstoffperoxyd gibt den *symm.* Dibenzylharnstoff; trockenes Erhitzen liefert unter Schwefelwasserstoff- und Schwefel-Abscheidung den Dibenzylharnstoff neben Tribenzylisocyanurat, Benzylharnstoff und Benzylcarbaminat, die durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol isoliert und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit nach bekannten Verfahren hergestellten Vergleichsverbindungen identifiziert wurden.

Umsetzung mit aromatischen Aminen: Kohlenstoffoxysulfid wurde entweder in absol. Alkohol oder Toluol unter Kühlung aufgefangen und dann mit dem betreffenden Amin unter Druck und unter den unten angegebenen Bedingungen umgesetzt, oder es wurde zur Lösung des Amins verflüssigtes Kohlenstoffoxysulfid zugegeben und

⁷⁾ B. 36, 1007 [1903]. ⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 36, 69 [1887]. ⁹⁾ B. 57, 720 [1924].

entsprechend verfahren. Nach der Umsetzung wurden Lösungsmittel und überschüssiges Amin i. Vak. entfernt, der kristalline Rückstand durch Umlösen gereinigt und durch seine Eigenschaften, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

1.) 37 g Anilin werden mit 12 g Kohlenstoffoxysulfid in 200 ccm absol. Alkohol im Autoklaven 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten bleiben 0.5 g *symm.* Diphenylharnstoff vom Schmp. 237°.

2.) 6 g Anilin werden mit 2 g Kohlenstoffoxysulfid in 50 ccm absol. Alkohol im Rohr 24 Stdn. bei Raumtemperatur mit einem Quecksilber-Quarzbrenner bestrahlt. Man erhält 0.36 g *symm.* Diphenylharnstoff vom Schmp. 237°.

3.) 4.2 g *o*-Toluidin mit 3 g Kohlenstoffoxysulfid in 10 ccm absol. Alkohol im Rohr 12 Stdn. auf 125° erhitzt, geben 0.37 g *symm.* Bis-*o*-tolyl-harnstoff vom Schmp. 252.5°.

4.) 2.5 g *p*-Anisidin werden mit 3 g Kohlenstoffoxysulfid in 10 ccm absol. Alkohol im Rohr 19 Stdn. bei Raumtemperatur mit einem Quecksilber-Quarzbrenner bestrahlt. Ausb. 1.0 g des *symm.* [Bis-*p*-methoxy-phenyl]-harnstoffs vom Schmp. 234°.

5.) 2.5 g *o*-Chlor-anilin mit 3 g Kohlenstoffoxysulfid in 20 ccm absol. Alkohol im Rohr 9 Stdn. auf 170° erhitzt, liefern 0.05 g des *symm.* [Bis-*o*-chlor-phenyl]-harnstoffs vom Schmp. 236°.

6.) 10.8 g *o*-Phenylendiamin mit 6 g Kohlenstoffoxysulfid in 200 ccm Toluol 11 Stdn. auf 225° erhitzt, ergeben 5.5 g Rohprodukt, nach Reinigung 3.9 g 4.5-Benzimidazol-(2) vom Schmp. 308°.

Umsetzung mit Phenyl-lithium: Eine Lösung aus 0.7 g Lithium und 8 g Brombenzol in Äther wird unter starker Kühlung mit einer Lösung von 3 g Kohlenstoffoxysulfid in Äther versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und es fällt ein hellgelber Niederschlag. Nach 1 Stde. Erwärmen unter Rückfluß wird der schmutziggelbe Kolbeninhalt unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die wäßr. Lösung nach Abtrennen der Ätherschicht noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte werden dreimal mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers bleiben 4.8 g kristallinischer Rückstand, der sich nach Umlösen aus Alkohol sowie Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (160.5°) als identisch mit Triphenylcarbinol erweist. Die alkal. Lösung wird angesäuert, dreimal mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Es entstehen 1.7 g eines braunen Öls, das beim Stehenlassen teilweise kristallisiert und nach Oxydation mit Kaliumferriocyanid und Umlösen aus Schwefelkohlenstoff Krystalle vom Schmp. 129° (Rotfärbung) ergibt. Der Misch-Schmelzpunkt mit Dibenzoyldisulfid gibt keine Erniedrigung.

46. Alfred Dornow und Friedrich Boberg*): Über einige Äther des 2-Nitro-1.2-diphenyl-äthanol und ihre Reduktionsprodukte.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 20. Januar 1950.)

Es wurden verschiedene Äther des 2-Nitro-1.2-diphenyl-äthanol durch Anlagerung der entsprechenden Alkohole an α -Nitro-stilben dargestellt und die Umwandlung der entstandenen Diastereomeren ineinander untersucht. Durch katalytische Reduktion wurden die Aminoäther erhalten, die auf ihre physiologische Wirkung geprüft wurden.

J. Meisenheimer und F. Heim¹⁾ erhielten durch Anlagerung von Methyl- und Äthylalkohol an α -Nitro-stilben die entsprechenden Äther des 2-Nitro-1.2-diphenyl-äthanol und beschrieben im Falle des Methyläthers auch

*) Vergl. F. Boberg, Diplomarbeit Hannover 1948.

¹⁾ A. 355, 275 [1907]; B. 44, 2013 [1911].