

Auch beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf ca. 200° konnte ich nicht zu dem erwarteten Methyl-diphenylharnstoff gelangen. Weith constatirte eine ähnliche Unempfindlichkeit beim Diphenylurethan. — Bei Behandlung von tertiären Aminen sowie von Pyridin mit Senfölen konnte ich bisher auch bei Anwendung sehr hoher Temperaturen nicht zu festen Körpern gelangen; dagegen erhielt ich durch Carbanil leicht, gut krystallisirte, hochschmelzende, in Alkohol schwer lösliche Körper, über welche ich demnächst berichten werde. Ich vermute in den aus tertiären Aminen und Phenylisocyanat erhaltenen Reaktionsprodukten vierfach substituirt Harnstoffe und in den aus Pyridin und dessen Homologen durch Carbanil erlangten Körpern ringförmig constituirte Harnstoffe vor mir zu haben.

646. Willibald Gebhardt: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Thioharnstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVII.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die bei meinen Versuchen über die secundären Amine¹⁾ erhaltenen, oft überraschenden Resultate der Verdrängung von Aminresten in den zusammengesetzten Thioharnstoffen durch andere, veranlassten mich, die Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf Thioharnstoffe, über welche bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen, noch etwas auszudehnen.

Weith²⁾ bewies, dass beim Kochen von Aethylphenylthioharnstoff mit Anilin eine Umsetzung in Thiocarbanilid und Aethylamin stattfindet; und Clermont³⁾ liess Ammoniak auf Monophenylthioharnstoff — der ja auch umgekehrt aus Rhodanammonium und Anilin entsteht⁴⁾ — bei ca. 140° einwirken und constatirte eine Zersetzung in Rhodanammonium und Anilin.

Bei meinen erwähnten Untersuchungen hatte ich nun erstens gefunden, dass bei den trisubstituirt Thioharnstoffen durch Kochen

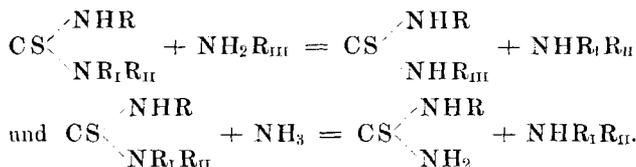
¹⁾ Siehe vorhergehende Mitth. und diese Berichte XVII, 2088.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1524.

³⁾ Diese Berichte IX, 446.

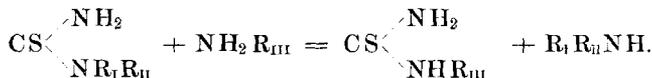
⁴⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338. Bei Anwendung eines Anilinüberschusses wäre Schiff auch zu dem Thiocarbanilid gelangt, wenn kein Alkoholzusatz stattgefunden hätte.

derselben mit primären Aminen oder durch kürzeres Einschliessen mit alkoholischem Ammoniak in erster Phase der Reaction der zweifach substituirte Amidflügel (also der Rest des secundären Amins) herausgerissen wird und an seine Stelle der Rest des primären Amins resp. die Amidgruppe NH_2 eintritt:



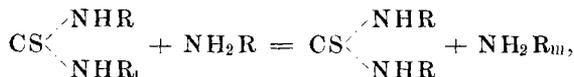
Bei den entsprechenden Harnstoffen ist eine derartige Spaltung nur bei Anwendung von Druck zu erzielen: Triphenylharnstoff geht auch bei anhaltendem Kochen mit Anilin nicht in Carbanilid über und erst beim Einschliessen und Anwendung einer Temperatur von ca. 150° geht diese Umwandlung vor sich, wie Michler¹⁾ angiebt und ich bestätigen darf.

Aehnlich wie bei den trisubstituirten liegen die Verhältnisse bei den unsymmetrischen, disubstituirten Thioharnstoffen; wobei die monosubstituirten Thioharnstoffe zuerst gebildet werden:



Die so entstandenen gemischten und monosubstituirten Thioharnstoffe waren aber als solche nur in wenigen Fällen zu erhalten, (so z. B. der Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, welcher aus dem Phenylmethyl-*p*-tolylthioharnstoff durch Anilin entstand); gewöhnlich ging die Reaction sofort weiter, indem

a) die gemischten disubstituirten Thioharnstoffe durch das überschüssige Amin direct so gespalten wurden, dass dessen Rest in den Thioharnstoff eintrat:

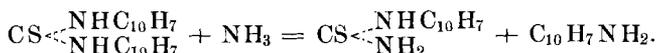


so spaltet sich Phenylmethylthioharnstoff durch Anilin — ebenso wie Weith (s. o.) beim Phenyläthylthioharnstoff gezeigt — in Thiocarb-anilid und Methylamin; so Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch Anilin in Thiocarb-anilid und *o*-Toluidin; auch der soeben erwähnte Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, wenn auch etwas schwieriger, bei längerem Kochen mit Anilin in Diphenylthioharnstoff und *p*-Toluidin; ferner Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch *o*-Toluidin in Di-*o*-tolylthioharnstoff und Anilin.

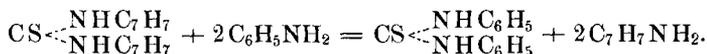
¹⁾ Diese Berichte IX, 398.

b) Die monosubstituirten Thioharnstoffe unter Ammoniakaustritt in disubstituirte übergehen: so Monophenylthioharnstoff durch Anilin schnell und glatt in Diphenylthioharnstoff und Ammoniak.

Es lag nun nahe, die substituirten Thioharnstoffe, in denen die beiden Substitute gleich sind, auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Amine zu untersuchen: Zu dem Zweck wurde Thiocarbanilid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° kurze Zeit eingeschlossen; die Spaltung in Monophenylthioharnstoff und Anilin hatte sich vollzogen (eine weitere Anilinabspaltung tritt ja erst unter Rhodanammoniumbildung bei 140° ca. ein¹). Genau so war die Zersetzung beim Einschluss von Di- β -Naphthylthioharnstoff (Schmp. 193°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100°: Es resultirte β -Naphthylamin (Schmp. 112°) und der thiocarbanilidähuliche Mononaphthylthioharnstoff (180°)



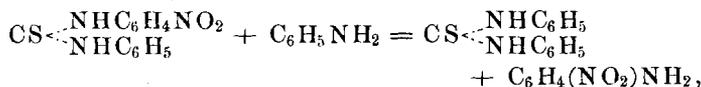
Das Verhalten der Amine gegen derartig constituirte Thioharnstoffe wurde am Di-*o*-tolylthioharnstoff studirt: es tritt hier nicht wie bei der Einwirkung des Ammoniaks nur ein Aminrest aus, sondern beide substituirte Amidflügel werden herausgerissen, um an ihre Stelle zwei Reste des freien Amins zu lassen. So werden durch Kochen mit Anilin beide Tolyreste heraus genommen und zwei Anilinreste treten dafür ein:



Beim Kochen des entsprechenden Di-*p*-tolylthioharnstoffs habe ich die gleiche Zersetzung bis jetzt noch nicht erkennen können; das *p*-Toluidin scheint auch hier wie beim Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff einen kräftigeren Widerstand zu bieten.

Einige andere hierher gehörige Versuche mögen noch erwähnt werden:

Dass sich der von Losanitsch²⁾ zuerst dargestellte *m*-Mononitrophenylthioharnstoff durch Anilin in *m*-Nitranilin und Thiocarbanilid umsetzen würde, gemäss der Gleichung:



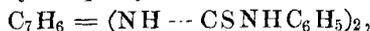
liess sich erwarten und wurde auch durch den Versuch schnell bestätigt.

Da es interessant war, die Einwirkung von Aminen auf die Thioharnstoffe, welche sich von den Diaminen ableiten, einmal zu ver-

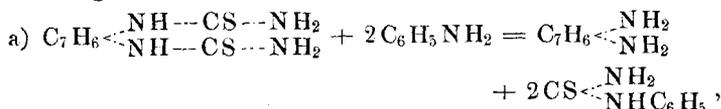
¹⁾ Claus, diese Berichte IX, (694) erhielt aus Diphenylthioharnstoff durch alkoholisches Ammoniak bei 140—150° Rhodanammonium und Anilin.

²⁾ Diese Beriche XIV, 2365.

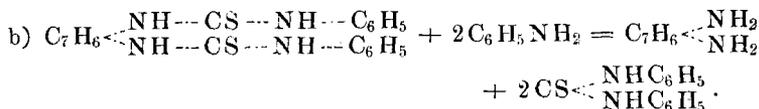
folgen, so wurden der Toluylendithioharnstoff $C_7H_6 = (NHCSNH_2)_2$, (welcher aus Toluylendiamin (*a-m*) und Rhodanwasserstoffsäure entsteht) und der Toluylendiphenyldithioharnstoff,



(aus Toluylendiamin und Phenylsenföl) in die Untersuchung gezogen. Beide Thioharnstoffe sind zuerst von Lussy¹⁾ beschrieben und giebt er als Schmelzpunkt dieser Körper für den ersten 218^0 , für den zweiten 238^0 an. Steudemann²⁾ erhielt dieselben als bei ca. 217^0 resp. 172^0 selben als bei ca. 217^0 resp. 172^0 schmelzende Körper. Ich gelangte im wesentlichen zu denselben Resultaten: den ersteren erhielt ich als einen bei ca. 216^0 , den Toluylendiphenyldithioharnstoff als einen bei 173^0 (ein anderes Produkt schmolz bei 167^0) schmelzenden Körper³⁾. Beide Thioharnstoffe zersetzen sich mit Anilin gekocht in ähnlicher Weise, indem Toluylendiamin und Thiocarbanilid (bei ersterem noch Ammoniak) entsteht: Die Zersetzungen können demgemäss durch die Gleichungen veranschaulicht werden:



wobei der entstandene Monophenylthioharnstoff durch weitere Einwirkung von Anilin in Thiocarbanilid und Ammoniak gespalten wird;



Durch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete hoffe ich zu einer gewissen Gesetzmässigkeit der Umsetzungsverhältnisse zu gelangen, welche bei Einwirkung von Ammoniak und der substituirten Ammoniake auf Thioharnstoff und die substituirten Thioharnstoffe eintreten.

1) Diese Berichte VII, 1265 und VIII, 670.

2) Inaugural-Dissertation, Berlin 1884.

3) Toluylsenföl $C_7H_6 \begin{array}{c} \text{NCS} \\ \text{NCS} \end{array}$, das Lussy aus diesen beiden Thioharnstoffen durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure als braunes, zähflüssiges Oel erhalten haben will, konnte ich, ebenso wie Steudemann, auf diesem Wege nicht erlangen. Letzterer gewann die interessante Verbindung in leider schlechter Ausbeute durch Anwendung von concentrirter Phosphorsäure als einen bei 60^0 schmelzenden, weissen, krystallisirten Körper und ich konnte ein durch Behandlung von Toluylendiphenyldithioharnstoff mit Essigsäureanhydrid in geringer Menge erhaltenes Produkt mit demselben identificiren.