

stand verbleiben wenig hochsiedende, teilweise zersetzliche Produkte, aus denen sich keine einheitliche Substanz isolieren läßt.

Aus der wäßrigen Lösung A scheiden sich beim Ansäuern etwa 2 g schmutzige Krystalle aus, die sich nach der Reinigung als Benzoesäure erweisen.

Während sich so die Spaltungsprodukte des Benzylrestes fast quantitativ nachweisen lassen, erleidet der Carbinolrest weitgehende Zersetzung.

286. Emil Fromm: Spaltungen von Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen.

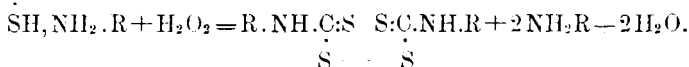
[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

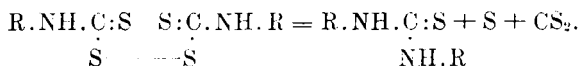
Hugershoff hat gezeigt, daß die Bildung von Thioharnstoffen aus aromatischen Aminen und Schwefelkohlenstoff eine starke Beschleunigung erfährt, wenn dem Reaktionsgemisch eine gewisse Menge elementaren Schwefels zugesetzt wird¹⁾. Das Zwischenprodukt dieser Reaktion ist ein aryldithiocarbaminsaures Salz.

Ein Jahr später gibt J. v. Braun eine neue, bequeme Darstellungsweise aromatischer Sulfoharnstoffe an, welche darin besteht, daß dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und aromatischem Amin Wasserstoffsperoxyd zugesetzt wird²⁾. In dieser ersten Arbeit nimmt v. Braun an, daß das primär gebildete dithiocarbaminsaure Salz zunächst zu einem Thioamdisulfid oxydiert würde:

2R.NH.C:S



Dieses Disulfid soll nach der ersten Annahme in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Sulfoharnstoff zerfallen:



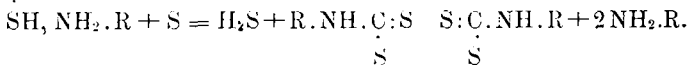
In meiner ersten Abhandlung über ungesättigte Disulfide³⁾ habe ich gezeigt, daß alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen unter dem Einfluß von Wasser, Alkalien und Aminen leicht unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerfallen.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2245 [1899] ²⁾ Diese Berichte **33**, 2726 [1900].

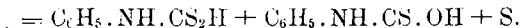
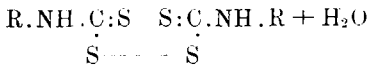
³⁾ Ann. d. Chem. **349**, 149 [1906].

Als Beispiel eines solchen Zerfalls wurde an jener Stelle auch die Beobachtung von v. Braun herangezogen; denn die Reaktion, welche zur Bildung der Sulfoharnstoffe führt, verläuft nach v. Brauns eigenen schönen Untersuchungen über die Thiuramdisulfide — das sind aber gerade solche Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen — verläuft aber auch unter Abspaltung elementaren Schwefels.

Man darf auch wohl die oben erwähnte Beobachtung Hegershoffs dahin auslegen, daß durch die Einwirkung von zugesetztem elementarem Schwefel die in erster Phase entstehenden dithiocarbaminsauren Salze zu Thiuramdisulfiden oxydiert werden:



Veranlaßt durch die von v. Braun aufgestellte erste Gleichung habe ich nun in der erwähnten Arbeit angenommen, daß der Zerfall der intermediär gebildeten Thiuramdisulfide durch Hydrolyse bewirkt werde:



Die Spaltungsstücke sollten einerseits in Anilin und Schwefelkohlenstoff, andererseits in Phenylsenföl und Wasser zerfallen und Anilin und Senföl endlich den Sulfoharnstoff liefern.

Dieser Auffassung widerspricht nun v. Braun in einer neueren Abhandlung¹⁾ unter Angabe mehrerer Gründe, deren wichtigster wohl die Tatsache ist, daß bei der Bildung der Sulfoharnstoffe wohl oft Schwefelwasserstoff, niemals aber Schwefelkohlenstoff beobachtet wird. Gerade den letzteren Stoff hat übrigens v. Braun selbst, wie oben berichtet, in seine erste Gleichung eingesetzt.

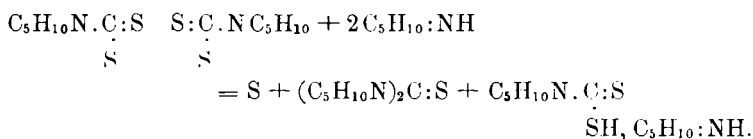
Mit seinem Widerspruch hat v. Braun insoweit Recht, als der Übergang der Thiuramsulfide in Sulfoharnstoffe in der Tat nicht hydrolytisch bewirkt wird; ist doch auch in dem Reaktionsgemisch Wasser höchstens als ganz geringe Verunreinigung vorhanden.

Wenn indessen v. Braun in derselben Abhandlung »den Gesamtprozeß . . . durch die alte, experimentell gestützte Annahme des intramolekularen Thiuramdisulfidzerfalles« erklären will, so kann ich nicht mehr beistimmen, da die folgenden Untersuchungen zeigen werden, daß in diesen Fällen die Thiuramsulfidmoleküle allerdings nicht durch Wasser, sondern durch die anwesenden überschüssigen Amine im Sinne der von mir früher bereits gegebenen Gleichungen zerfallen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4370 [1906].

Die Versuche, welche diese Resultate ergeben, hat Hr. Max Tausent durchgeführt, indem er die Einwirkung verschiedener Amine auf Thiuramdisulfide studierte.

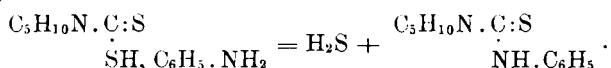
Das klarste Bild der bei solchen Reaktionen eintretenden Verhältnisse ergab die Einwirkung von Piperidin auf das von Ehrenberg dargestellte Piperidylthiuramdisulfid. Hier erfolgt eine glatte Spaltung fast ohne jede Nebenreaktion und fast ohne jede Entwicklung von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



Das Disulfid zerfällt also genau nach der von mir früher¹⁾ aufgestellten Regel in Schwefel, piperidyl-dithiocarbaminsaures Piperidin und Dipiperidyl-thioharnstoff.

Nicht alle Reaktionen verlaufen indessen so einfach, vielmehr stören mancherlei Nebenreaktionen nicht selten die Klarheit des Bildes.

Sehr oft sind z. B. die dithiocarbaminsauren Salze weniger beständig, als das eben erwähnte piperidyl-dithiocarbaminsaure Piperidin und zerfallen selbst relativ leicht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Hierher gehört unter anderen Salzen das piperidyl-thiocarbaminsaure Anilin, welches sich in Schwefelwasserstoff und Piperidylphenylthioharnstoff zersetzt:



Von solchem freiwilligen Zerfall rührt auch ohne Zweifel der Schwefelwasserstoff her, den v. Brauu und andere bei der Darstellung der Thioharnstoffe in Gegenwart von Oxydationsmitteln beobachtet haben.

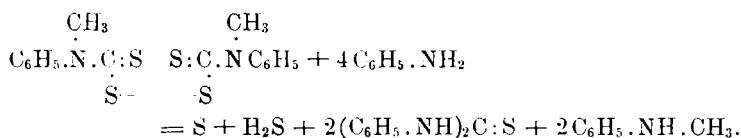
Eine andere Komplikation, welche bei der Einwirkung von Aminen auf Thiuramdisulfide eintritt, beruht auf gewissen Verdrängungsreaktionen. Gewisse Amine verdrängen nicht selten andere von ihrem Platze. So hat z. B. Gebhardt gezeigt, daß dies in der Reihe der Thioharnstoffe mehrfach vorkommt; Anilin verwandelt Diphenylmethylthioharnstoff in Diphenylthioharnstoff²⁾. Ähnliche Beobachtungen habe ich gemeinsam mit Baumhauer in der Reihe der Dithiobiurete gemacht³⁾. Auch in diesen Fällen verdrängte das Anilin, aber auch das Phenylhydrazin das Methyl- und das Äthylanilin. Hierher ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 348, 144 [1906].

²⁾ Diese Berichte 17, 2090 [1884]. ³⁾ Ann. d. Chem. 361, 319 [1908].

hören auch wohl Beobachtungen von Votoček und Vondraček¹⁾, welche fanden, daß unter gewissen Umständen ein Hydrazin durch das andere aus einem Hydrazon verdrängt werden kann.

Bei der Einwirkung von Aminen auf Thiuramdisulfide können nun außer der normalen Spaltung auch solche Verdrängungsreaktionen eintreten und so das Bild des Reaktionsverlaufs trüben. So erhält man bei der Einwirkung von Anilin auf das Thiuramdisulfid aus Methylanilin nicht die erwarteten Körper mit den Methylgruppen des Methylanilins, sondern ausschließlich Diphenylsulfoharnstoff:



Diejenigen Amine, welche andere aus ihren Stellungen verdrängen, scheinen auch heftiger auf Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen zu wirken, als die verdrängten Amine.

So habe ich gemeinsam mit Junius²⁾ gezeigt, daß Methylanilin schwerer auf Persulfocyanssäure wirkt als Anilin; so habe ich ferner mit Baumhauer³⁾ beobachtet, daß Methyl- und Äthylanilin Thiureter erst bei höheren Temperaturen spalten als das Anilin selbst.

Eine ähnliche Erscheinung läßt sich auch bei den Thiuramdisulfiden wiederfinden. Phenylhydrazin und Anilin wirken leichter auf die Thiuramdisulfide, Piperidin schwer, Methylanilin am allerschwersten.

Diese Beobachtungen bieten auch eine willkommene Erklärung dafür, daß es bisher nicht gelungen ist, gewisse Thiuramdisulfide darzustellen, während andere recht leicht entstehen. Das Piperidylthiuramdisulfid hat Ehrenberg⁴⁾, das Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid v. Braun⁵⁾ durch Oxydation der entsprechenden dithiocarbaminsauren Salze mittels Jod dargestellt. Versucht man, auf demselben Wege zu dem einfachen Diphenylthiuramdisulfid zu kommen, indem man eine Auflösung von Anilin in Schwefelkohlenstoff mit Jod oxydiert, so erhält man lediglich Diphenylsulfoharnstoff, ebenso wie man Sullocarbanilid erhält, wenn man das genannte Gemenge mit Wasserstoffsperoxyd behandelt. Man darf wohl schließen, daß in allen Fällen die Thiuramdisulfide entstehen; nur entstehen die erstgenannten in Gegenwart vom überschüssigem Piperidin oder von überschüssigem Methylanilin, und diese Stoffe wirken nur schwer und lang-

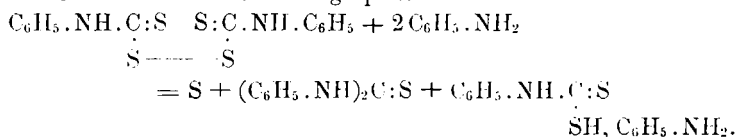
¹⁾ Diese Berichte **37**, 3848 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **28**, 1098 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. **361**, 319 [1908].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 128 [1887].

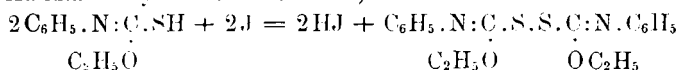
⁵⁾ Diese Berichte **35**, 820 [1902].

sam spaltend auf Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Das Diphenyl-thiuramdisulfid entsteht aber bei allen Oxydationen der Auflösung von Anilin in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart überschüssigen Anilins; da letzteres Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen energisch angreift, so werden die eben entstandenen Mengen des Thiuramdisulfids sofort wieder aufgespalten:



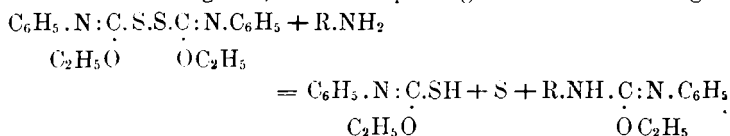
Das neben dem Sulfo-carbanilid entstehende phenyldithiocarbaminsäure Anilin wird entweder wieder durch Jod oxydiert, oder es zerfällt auch wohl freiwillig zum Teil unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, jedenfalls wird schließlich auf diesem Wege alles Anilin in Diphenylsulfoharnstoff verwandelt.

Unter die Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen gehört auch das von Liebermann¹⁾ entdeckte Phenylsulfurethansulfür, welches P. Jacobson durch Oxydation des Phenylsulfurethans mit Kaliumferricyanid erhalten hat²⁾.



Hr. Prof. Jacobson hat die Güte gehabt, mich auf diesen Körper aufmerksam zu machen und mir sein Präparat desselben zur Verfügung zu stellen. Jacobson hat auch bereits³⁾ beobachtet, daß das neue Disulfid durch alkoholische Kalilauge reduzierend zu Phenylsulfurethan gespalten wird. Diese Spaltung verläuft jedenfalls, wie alle die Spaltungen der Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen unter Abscheidung von elementarem Schwefel; bei der Spaltung in alkoholisch-alkalischer Lösung ist der Schwefel allerdings wohl in Lösung geblieben und so der Beobachtung entgangen.

Um der sicheren Nachweis zu erhalten, daß sich auch dieses Disulfid den erwähnten Spaltungsregeln fügt, habe ich gemeinsam mit den HHrn. Roesicke und Tausent das Phenylsulfurethansulfür der Einwirkung aromatischer Amine unterworfen. Dabei hat sich denn auch in der Tat ergeben, daß die Spaltung nach der Gleichung:



¹⁾ Anh. d. Chem. **207**, 159. ²⁾ Diese Berichte **19**, 1076 [1886].

³⁾ Diese Berichte **19**, 1813 [1886].

vor sich geht. Bei dieser Spaltung entsteht also Phenylsulfurethan, es wird Schwefel abgeschieden und *pseudo*-Äthyl-diarylharnstoff gebildet. Die *pseudo*-Äthylharnstoffe sind indessen nur recht unbeständige Stoffe und verlieren leicht ihre Äthylgruppe, indem sie in Diarylharnstoffe übergehen. Es war daher interessant, festzustellen, welchem Schicksale wohl die abgespaltene Äthylgruppe verfallen möge. Dabei hat sich gezeigt, daß diese Gruppe weder zur Alkylierung des angewendeten Amins dient, noch etwa als Äthylen abgespalten wird, sondern daß sie einen Teil des bei der Reaktion gebildeten Phenylsulfurethans am Schwefel äthyliert; denn es gelang in der Tat, die Äthylgruppe in Gestalt von Äthylmercaptan wieder aufzufinden.

Spaltung der Thiuramdisulfide mit Aminen.

(Gemeinsam mit Max Tausent.)

Piperidyl-thiuramdisulfid.

Das Piperidylthiuramdisulfid wurde nach Ehrenberg¹⁾ dargestellt und zeigte den von jenem Autor angegebenen Schmelzpunkt von 130°. Erhitzt man Piperidylthiuramdisulfid (1 Mol.-Gew.) mit Piperidin (4 Mol.-Gew.) 2 Stunden auf 120°, so entwickelt sich gegen das Ende der Reaktion nur wenig Schwefelwasserstoff. Aus dem erkal tenden Reaktionsgemisch krystallisiert piperidyl-dithiocarbaminsaures Piperidin. Der Körper mußte sehr oft aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden und schmolz dann bei 171°. Ehrenberg²⁾ gibt den Schmelzpunkt 172°, Ladenburg³⁾ 174° an.

0.1006 g Sbst.: 0.1972 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 11.24 ccm N (25°, 741 mm).

C₁: H₂₂N₂S. Ber. C 53.65, H 8.9, N 11.38.

Gef. » 53.46, » 9.7, » 11.17.

Schüttelt man die Mutterlauge dieses Körpers mit verdünnter Salzsäure, so geht das überschüssige Piperidin in Lösung, während Schwefel und ein neuer Körper ungelöst bleiben. Beim Ausschütteln mit Äther geht der neue Körper, aber auch ziemlich viel Schwefel in Lösung.

Eine vollkommene Trennung der neuen Substanz vom Schwefel gelang durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht, sondern erst als man erkannte, daß die neue Verbindung gegen Bleioxynatron beständig ist, also durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung dieses Mittels gereinigt werden kann. Die neue Verbindung ist Dipipe-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. **36**, 128.

²⁾ l. c.

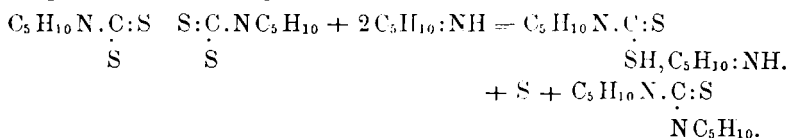
³⁾ Diese Berichte **17**, 514 [1884].

ridyl-thioharnstoff; sie krystallisiert aus Alkohol in weißen, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 58°.

0.0896 g Subst.: 0.0964 g BaSO₄.

C₁₁H₂₀N₂S. Ber. S 15.1. Gef. S 14.77.

Dieselbe Verbindung ist im Verlaufe der Arbeit auch noch auf einem anderen Wege gewonnen worden; man findet daher weiter unten eine vollständige Analyse derselben. Demnach reagieren Piperidin und Piperidylthiuramdisulfid durchaus nach der von der Theorie vorhergesehenen Gleichung:



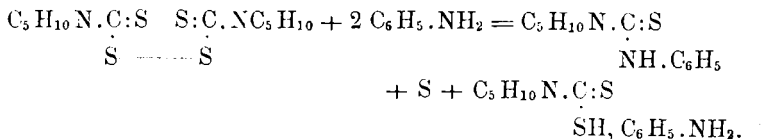
Läßt man statt des Piperidins Anilin auf das Piperidylthiuramdisulfid einwirken, so genügt schon das Kochen in alkoholischer Lösung, um die Reaktion einzuleiten, welche in drei Stunden beendet ist. Der Verlauf der Reaktion unterscheidet sich deutlich von dem der ersten Reaktion dadurch, daß Schwefelwasserstoff in Mengen entweicht. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes scheidet sich reichlich Schwefel ab. Aus der Mutterlauge wird durch Salzsäure Piperidyl-phenyl-thioharnstoff gefällt. Der Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96°; derselbe soll nach Hecht¹⁾ bei 99°, nach Skinner und Ruhemann²⁾ bei 103–104°, nach Bamberger und Einhorn³⁾ bei 97–98° schmelzen.

0.1061 g Subst.: 0.2595 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1414 g Subst.: 15.5 ccm N (12°, 751 mm). — 0.1048 g Subst.: 0.1137 g BaSO₄.

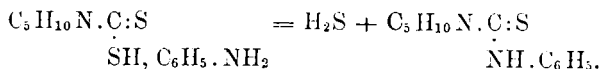
C₁₂H₁₆N₂S. Ber. C 65.45, H 7.30, N 12.73, S 14.50.

Gef. » 66.70, » 7.59, » 12.78, » 14.89.

Auch hier dürfte die Reaktion in erster Phase nach der Norm verlaufen sein:



Nur ist in diesem Falle das eine Spaltungsprodukt unbeständig und verliert Schwefelwasserstoff:



¹⁾ Diese Berichte 23, 288 [1890].

²⁾ Journ. Chem. Soc., 53, 558. ³⁾ Diese Berichte 30, 228 [1897].

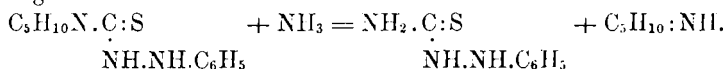
Läßt man endlich Phenylhydrazin auf Piperidylthiuramidisulfid einwirken, so genügt auch in diesem Falle das Kochen in alkoholischer Lösung, um die Reaktion einzuleiten und in 2—3 Stunden zu beenden. Daß der Verlauf dieser Reaktion abermals ein komplizierterer ist, als der der vorhergehenden, erhellt schon aus der Beobachtung, daß in diesem Falle nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch reichlich Ammoniak entwickelt wird. Der erstere kann aus dem Zerfall eines dithiocarbaminsauren Salzes stammen, stammt aber ebenso wie das Ammoniak z. T. von der Einwirkung elementaren Schwefels auf Phenylhydrazin. E. Fischer hat gezeigt, daß beim Zusammenreffen von Schwefel und Phenylhydrazin neben einer Reihe organischer Produkte Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen¹⁾. Die Beobachtungen E. Fischers erklären zunächst, daß bei unserer Reaktion in diesem Falle kein elementarer Schwefel mehr gefunden wird, da derselbe vollständig der Reaktion mit dem überschüssigen Phenylhydrazin zum Opfer gefallen ist. Diese Beobachtungen erklären aber ferner, woher das Ammoniak stammt, welches, wie wir sehen werden, bei der Reaktion eine wichtige Rolle spielt. Kocht man das Produkt der Reaktion mit Wasser aus, so bleiben die Produkte ungelöst, welche schon von E. Fischer als die bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenylhydrazin entstehenden Stoffe genannt worden sind. In die Lösung geht dabei nur ein Stoff, welcher beim Erkalten auskristallisiert und das ist das gleichfalls von E. Fischer beschriebene Phenyl-thiosemicarbazid, $C_7H_9N_3S$. E. Fischer gibt den Schmelzpunkt dieses Körpers²⁾ zu $200-201^\circ$ an, wir fanden 200° .

0.0759 g Sbst.: 17.44 ccm N (24° , 753 mm). — 0.1125 g Sbst.: 0.1558 g $BaSO_4$.

$C_7H_9N_3S$. Ber. N 25.15, S 19.15.

Gef. » 25.30, » 19.02.

Wir haben es hier augenscheinlich mit einer durch das Ammoniak ausgeübten Verdrängung des Piperidins zu tun. Analog der oben beschriebenen Reaktion sollte hier ausschließlich Piperidylphenylthiosemicarbazid entstanden sein, dieses wird aber durch das bei der Reaktion gebildete Ammoniak in Phenylthiosemicarbazid und Piperidin zerlegt.



Dimethyl-diphenyl-thiuramidisulfid.

Das Dimethyldiphenylthiuramidisulfid wurde nach den Angaben von v. Braun³⁾ dargestellt und zeigte den von diesem Autor an-

¹⁾ Diese Berichte **10**, 1334 [1877].

²⁾ Ann. d. Chem. **222**, 323.

³⁾ Diese Berichte **35**, 820 [1902].

gegebenen Schmelzpunkt von 198°. Methylanilin wirkt auf dieses Thiuramdisulfid bei 125—130° noch nicht ein; bei höheren Temperaturen zersetzt sich das Thiuramdisulfid bereits von selbst.

Piperidin wirkt auf das Thiuramdisulfid erst bei 110°, Anilin und Phenylhydrazin wirken bereits in siedender, alkoholischer Lösung äußerst lebhaft.

Die Methylanilinreste dieses Thiuramdisulfides werden sowohl durch Anilin, als auch durch Phenylhydrazin, als auch sogar durch Piperidin verdrängt.

Da das Piperidin das Methylanilin verdrängt, müssen in diesem Falle dieselben Stoffe entstehen, wie bei der Einwirkung von Piperidin auf Piperidyl-thiuramdisulfid. Das ist auch in der Tat der Fall. Hält man Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid (1 Mol.-Gew.) mit Piperidin (4 Mol.-Gew.) 2 Stunden auf 110°, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff nur in Spuren. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Reaktionsprodukt ein Körper aus, den wir oben schon kennen gelernt haben, nämlich piperidyl-dithiocarbaminsaures Piperidin. Der Stoff ist übrigens stark mit elementarem Schwefel verunreinigt und muß mehrfach aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisiert werden, bis er den richtigen Schmelzpunkt von 172° zeigt.

0.1259 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.3314 g Sbst.: 34.58 ccm N (23°, 739 mm). — 0.1051 g Sbst.: 0.1980 g BaSO₄.

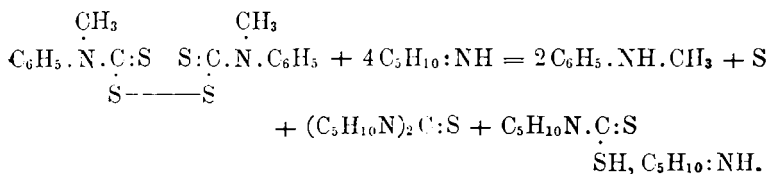
C₁₁H₂₂N₂S₂. Ber. C 53.66, H 8.94, N 11.38, S 26.02.
Gef. » 53.40, » 9.03, » 11.35, » 25.90.

Aus der Mutterlauge dieses Körpers kann man durch verdünnte Salzsäure ein Gemenge von Schwefel mit dem oben erwähnten Dipiperidyl-thioharnstoff fällen. Der letztere wird von dem ersteren wieder, wie oben, durch Kochen mit alkoholischer Bleioxydnatronlösung befreit und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 58°.

0.0741 g Sbst.: 0.1700 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 13.2 ccm N (29°, 743 mm). — 0.0445 g Sbst.: 0.0491 g BaSO₄.

C₁₁H₂₀N₂S. Ber. C 62.26, H 9.43, N 13.20, S 15.10.
Gef. » 62.57, » 9.18, » 13.57, » 15.15.

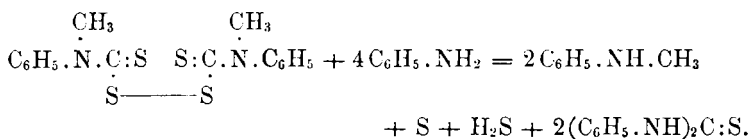
Hier ist also außer der Verdrängung sämtlicher Methylanilin-Reste lediglich die normale Spaltung des Disulfides durch Piperidin vor sich gegangen:



Wenn man Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid mit Anilin zu spalten wünscht, so genügt es bereits, die Lösungen beider Stoffe in Alkohol zum Sieden zu erhitzen. In diesem Falle entweicht aber wieder alsbald Schwefelwasserstoff in Mengen, ebenso wie das bei der Einwirkung des Anilins auf Piperidinthiuramdisulfid der Fall war. Das Entweichen von Schwefelwasserstoff ist in diesem, wie in den anderen Fällen ein Zeichen dafür, daß sich das als Zwischenprodukt entstehende dithiocarbaminsäure Salz zersetzt hat, und so finden wir in der Tat beim Ansäuern des Reaktionsproduktes außer Schwefel Diphenylsulfoharnstoff als einziges festes Reaktionsprodukt. Das Sulfo-carbanilid schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben Bambergers¹⁾ bei 153°.

0.1105 g Sbst.: 12.3 ccm N (25°, 741 mm). — 0.1598 g Sbst.: 0.1634 g BaSO₄.
 C₁₃H₁₀N₂S. Ber. N 12.28, S 14.04.
 Gef. » 12.15, » 14.04.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Ganz in demselben Sinne verläuft auch die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid; auch in diesem Falle genügt das Erhitzen einer alkoholischen Lösung, auch hier entweicht Schwefelwasserstoff; auch bei dieser Reaktion findet man im Reaktionsprodukt Schwefel und nur eine organische Substanz, nämlich das von E. Fischer²⁾ beschriebene Diphenyl-thiocarbazid, Schmelzpunkt 151°.

Der von uns isolierte Körper zeigte die charakteristischen Reaktionen und Färbungen, welche vom Diphenylthiocarbazid bekannt sind.

0.1394 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 43.45 ccm N (18°, 731 mm). — 0.0867 g Sbst.: 0.0810 g BaSO₄.
 C₁₃H₁₄N₄S. Ber. C 60.46, H 5.40, N 21.70, S 12.4.
 Gef. » 60.69, » 5.57, » 21.08, » 12.8.

Thiuramdisulfid.

Das nicht substituierte Thiuramdisulfid, C₂H₄N₂S₄, wurde nach der ausgezeichneten Vorschrift von Freund und Bachrach³⁾ dargestellt und schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben früherer Autoren

¹⁾ Diese Berichte **14**, 2638 [1881].

²⁾ Ann. d. Chem. **190**, 118.

³⁾ Ann. d. Chem. **285**, 201 [1895].

bei 153°. Die Einwirkung von Anilin auf das nicht substituierte Thiuramdisulfid ist bereits früher einmal Gegenstand einer Untersuchung gewesen; Klason¹⁾, der diese Untersuchung durchgeführt hat, gibt an, daß bei der betreffenden Reaktion entstehen: rhodanwasserstoffsaurer und freier Monophenylsulfoharnstoff, Diphenylsulfoharnstoff, Rhodanammonium, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Da in der Arbeit von Klason analytische Belege fehlten, haben wir die Versuche wiederholt; wir können die Angaben jenes Forschers durchaus bestätigen. Die Reaktion zwischen Anilin und Thiuramdisulfid beginnt bereits bei 40° unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Im Reaktionsprodukt konnten Rhodanwasserstoff und Ammoniak nachgewiesen werden. Aus dem Reaktionsprodukt isolierten wir Schwefel, Diphenylsulfoharnstoff vom Schmelzpunkt 153°,

0.1022 g Sbst.: 11.03 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1113 g Sbst.: 0.1164 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂N₂S. Ber. N 12.3, S 14.00.

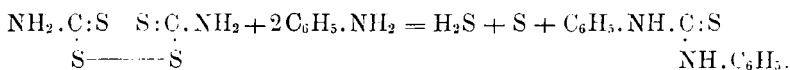
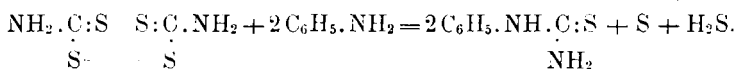
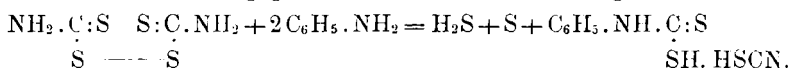
Gef. » 12.1, » 14.37.

und endlich Monophenylsulfoharnstoff,

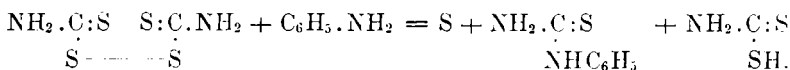
0.1962 g Sbst.: 32.7 ccm N (20°, 734 mm).

C₇H₈N₂S. Ber. N 18.3. Gef. N 18.32.

Die Gleichungen, welche Klason zur Erklärung seiner Beobachtungen aufgestellt hat, enthalten einige geringfügige Druck- oder Schreibfehler. Richtig gestellt würden diese Gleichungen lauten:



Auch diese Gleichungen stehen durchaus im Einklang mit unserer Theorie; die grundlegende Spaltung dürfte nach dieser Theorie die folgende sein:



Die bei dieser Spaltung entstehende Dithiocarbaminsäure verliert entweder Schwefelwasserstoff und verwandelt sich so in Rhodanwasserstoffsäure; oder sie vereinigt sich mit Anilin zu einem Salz, welches nach nunmehr oft erwähnter Analogie in Schwefelwasserstoff

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 36, 63.

und Monophenylsulfoharnstoff zerfällt. Monophenylsulfoharnstoff scheint endlich mit überschüssigem Anilin Ammoniak abzuspalten und in Diphenylsulfoharnstoff überzugehen: daß bei der Reaktion Ammoniak abgespalten wird, ist sowohl von Klason, als auch von uns beobachtet worden.

Phenylhydrazin wirkt auf das Thiuramdisulfid bereits in der Kälte ein; die Reaktion verläuft im übrigen ganz analog der Reaktion mit Anilin. Auch in diesem Falle entwickeln sich Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Das erstarrte Reaktionsprodukt enthält Schwefel, einen in heißem Wasser leicht löslichen Körper, Phenylthiosemicarbazid vom Schmelzpunkt 200°,

0.0970 g Sbst.: 21.5 ccm N (22°, 747 mm).

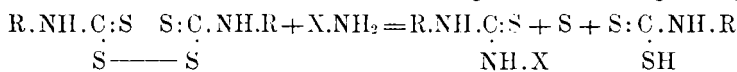
$C_7H_9N_2S$. Ber. N 24.02. Gef. N 24.52.

und endlich einen in heißem Wasser schwer löslichen Körper, welcher bei 154° schmilzt und mit Diphenylthiocarbazid identisch ist.

0.1080 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{13}H_{14}N_4S$. Ber. N 21.7. Gef. N 21.21.

Nach allen diesen Beobachtungen werden die Thiuramdisulfide durch Amine in erster Phase nach der folgenden Gleichung zerlegt:



Demnach entstehen in dieser ersten Phase disubstituierte Sulfoharnstoffe und Dithiocarbaminsäuren, vor allem aber auch freier Schwefel. Alle übrigen etwa entstehenden Stoffe verdanken ihre Existenz sekundären Reaktionen zwischen den angewandten Aminen und den nach der ersten Gleichung entstehenden Stoffen.

Am leichtesten werden die Disulfide durch Phenylhydrazin, schwerer durch Anilin, noch schwerer durch Piperidin, am schwersten durch Methylanilin zerlegt. Die Erleichterung der Bildung gewisser Thioharnstoffe durch die Anwesenheit von Oxydationsmitteln dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die in erster Phase entstehenden Thiuramdisulfide durch Amine gespalten werden. Je mehr sich das Amin zu einer solchen Spaltung eignet, desto leichter wird sich der Sulfoharnstoff bilden; je weniger sich das Amin zu der Spaltung eignet, desto größer ist die Aussicht, daß die Reaktion bei der ersten Phase stehen bleibt, und daß man ein Thiuramdisulfid erhält.

Spaltung des Phenyl-sulfurethansulfürs mit Aminen.

Gemeinsam mit Adolf Roesicke und Max Tausent.

Nach A. W. Hofmann¹⁾ stellt man das Phenylsulfurethan durch zweistündiges Erhitzen von Phenylsenföhl mit Alkohol unter Druck

¹⁾ Diese Berichte **2**, 120 [1869].

auf 120° dar. Wir fanden es bequemer, eine Lösung von Phenylsenföf (20 g) in Alkohol (12—15 g) 12—14 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade zu erhitzen und erhielten bei diesem Verfahren auch etwas bessere Ausbeuten an Phenylsulfurethan vom Schmp. 68—69°.

Nach Jacobson oxydiert man eine alkalische Lösung des Phenylsulfurethans mit Ferricyankalium und erhält so das Disulfid. Wir fanden es vorteilhafter, mit Jod zu oxydieren. 20 g des Phenylsulfurethans werden fein gepulvert mit Alkohol angefeuchtet, mit Natronlauge vom spez. Gew. 1.3 übergossen und unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst. In diese Lösung gibt man das Dreifache der berechneten Menge an Jod in Jodkaliumlösung und läßt einige Zeit stehen, bis sich der Niederschlag, welcher sich sofort ausscheidet, nicht mehr vermehrt; nun saugt man ab. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand ist ein Gemenge zweier Körper, welche sich durch Behandlung mit Äther von einander trennen lassen. In Äther schwer löslich ist eine geringe Menge eines Körpers, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 237—238° schmilzt und identisch mit Diphenylharnstoff sein dürfte. In Äther leicht löslich ist die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, das Phenylsulfurethansulfür, welches beim Verdunsten des Äthers zurückbleibt und, aus Alkohol umkrystallisiert, den von Jacobson angegebenen Schmp. 100° zeigt.

Erhitzt man 10.8 g Phenylsulfurethansulfür mit 8.4 g Anilin 3 Stunden lang im Ölbad auf 130°, so entsteht zunächst eine klare Lösung, welche alsbald ansehnliche Krystalle ausscheidet. Man läßt erkalten und filtriert ab. Der Filtrerrückstand besteht aus Schwefel und einer Substanz vom Schmp. 237—238° des Diphenylharnstoffs. Trotz des klaren Schmelzpunkts und trotz aller Reinigungsversuche dürfte diese Substanz ein schwer trennbares oder nicht trennbares Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen sein, da eine große Zahl von Analysen stets wechselnde und auf keine Substanz genau stimmende Werte ergeben hat. Eine Aufklärung über die Natur dieses Gemenges ergibt sich jedoch aus dem unten folgenden Spaltungsversuch mit *p*-Toluidin. Das Filtrat von diesem Gemenge mit Schwefel wird mit Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten ein weiteres Spaltungsprodukt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 68—69° schmilzt und sich als identisch mit Phenylsulfurethan erweist.

0.1100 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 743 mm).

$C_9H_{11}ONS$. Ber. N 7.75. Gef. N 8.02.

Ein klareres Ergebnis wurde erzielt als man *p*-Toluidin (2 Mol.-Gew.) auf Phenylsulfurethansulfür (1 Mol.-Gew.) 3 Stunden lang bei 125° einwirken ließ. Auch in diesem Falle entstand zuerst eine klare

Lösung, welche nach kurzer Zeit reichliche Mengen krystallisierter Substanz abschied. Man saugte ab und erhielt ein Filtrat, aus welchem wieder wie oben Phenyl-sulfurethan vom Schmp. 68° isoliert werden konnte. Die Identität des Körpers mit Phenylsulfurethan wurde in diesem Falle dadurch festgestellt, daß man ihn oxydierte und dabei Phenylsulfurethansulfür vom Schmp. 100° erhielt.

Der Filtrerrückstand besteht in diesem Fall aus drei Körpern, welche ziemlich leicht von einander getrennt werden konnten. Durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff wird dem Gemenge elementarer Schwefel entzogen, da die anderen Körper in diesem Mittel so gut wie unlöslich sind. Die zwei organischen Körper unterscheiden sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol und können durch wiederholte Anwendung dieses Lösungsmittels gut von einander getrennt werden. Leichter löslich in Alkohol ist ein bis jetzt noch nicht bekannter Körper vom Schmp. 231°, welchen wir als Phenyl-*p*-tolylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O$, ansprechen.

0.0812 g Sbst.: 0.2223 g CO_2 , 0.0504 g H_2O . — 0.1044 g Sbst.: 11.85 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.4, H 6.2, N 12.4.

Gef. » 74.66, » 6.9, » 12.6.

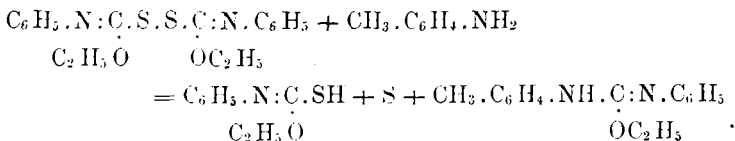
Der andere Körper, welcher in Alkohol nur sehr schwer löslich ist, schmilzt bei 265° und ist als Phenyl-*p*-tolyl-*ps*-äthylharnstoff, $C_{16}H_{18}N_2O$, anzusprechen.

0.0902 g Sbst.: 0.2514 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O$. Ber. C 75.6, H 7.1, N 11.02.

Gef. » 76.0, » 7.4, » 11.6.

Das Ergebnis dieses Versuches stimmt nun in der Tat durchaus mit unseren Ansichten von der Spaltung der Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen überein. Die Spaltung verläuft nach der folgenden Gleichung:

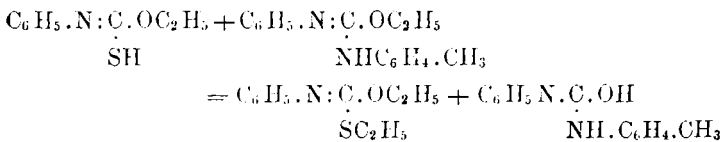


Bei der Spaltung entstehen also Phenylsulfurethan, Schwefel und Phenyl-*p*-tolyl-*ps*-äthylharnstoff. Der außerdem aufgefundene Phenyl-*p*-tolylharnstoff ist augenscheinlich ein Spaltungsprodukt des eben genannten *ps*-Äthylharnstoffs. Die naheliegende Annahme, daß die Spaltung, welche den einen in den anderen Harnstoff überführt, eine Hydrolyse sei, muß deshalb zurückgewiesen werden, weil die Spaltung in einem absolut wasserfreien Mittel vor sich geht.

Auch das *p*-Toluidin ist nicht das Mittel, welches dem *ps*-Äthylharnstoff die Äthylgruppe entzieht; denn weder ist es gelungen, in dem Reaktionsprodukt Äthyl-*p*-toluidin aufzufinden, noch wurde der erwähnte Phenyl-*p*-tolyl-*ps*-äthylharnstoff bei mehrstündigem Erhitzen mit *p*-Toluidin bis auf 200° verändert.

Auch die Annahme, daß der *ps*-Äthylharnstoff seine Äthylgruppe während der Reaktion in Gestalt von Äthylen verlöre, haben wir wieder aufgeben müssen, da ein Versuch, welcher in einer Kohlensäure-Atmosphäre angestellt wurde und bei dem die ertweichenden Gase über Kalilauge aufgefangen wurden, kein gasförmiges Reaktionsprodukt ergab.

Den Körper, welcher die von dem *ps*-Äthylharnstoff abgespaltene Äthylgruppe aufnimmt, fanden wir endlich bei der Reinigung des rohen Phenylsulfurethans, welches bei der Spaltung des Disulfides zurückgewonnen wird. Dieser Körper ist ein schwer zu reinigendes Öl und dürfte der von Liebermann beschriebene Phenylimino-monothiokohlensäure-diäthylester sein. Jedenfalls spaltet unser Öl wie der von Liebermann¹⁾ beschriebene Körper mit Salzsäure bei 150° reichlich Äthylmercaptan ab, welches wir in Gestalt des Quecksilbermercaptides isolieren konnten. Demnach dürfte die Abgabe der Äthylgruppe nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Durch Phenylhydrazin wird Phenylsulfurethansulfür nicht gespalten, sondern reduziert. Schon bei Zimmertemperatur entwickelt sich aus dem Gemenge beider Stickstoff, auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und aus dem Reaktionsprodukt läßt sich lediglich Phenylsulfurethan isolieren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 207, 149.