

von *o*-Nitrozimtsäure ab. Die durch Sodalösung getrennte Substanz wird aus der hundertfachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 15—20% der Theorie. Die Verbindung bildet quadratische, glänzende, gelbe Blättchen, die bei 186° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Essigester, wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit gelber Farbe auf.

0.2053 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.1717 g Ag Br.

$C_3H_3O_2NBr_4$ . Ber. N 3.00, Br 68.50.

Gef. » 3.10, » 68.93.

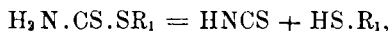
In Anbetracht der Uneinheitlichkeit der Reaktionen unterblieben Reduktionsversuche.

#### 664. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dithiourethane. II. Mitteilung: Darstellung von Thioglykolen aus Bisdithiourethanen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Im Jahre 1902 habe ich eine Untersuchung über die geschwefelten Urethane ausgeführt<sup>1)</sup>, in welcher ich u. a. gezeigt habe: 1. daß diese bis dahin nicht leicht zugänglichen und daher nur in geringer Anzahl bekannten Verbindungen sehr glatt gebildet werden, wenn man in alkoholischer Lösung dithiocarbaminsaure Salze organischer Basen (oder einfacher Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Aminen) mit Halogenalkylen umsetzt und 2. daß diejenigen unter ihnen, die am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, d. h. der Formel  $R.NH.CS.SR_1$  oder  $NH_2.CS.SR_1$  entsprechen, bei höherer Temperatur in Mercaptane,  $HS.R$ , und Senföle,  $R.N:CS$ , resp. Rhodanwasserstoff,  $SCNH$ , zerfallen und zwar so glatt, daß die letztere dieser Spaltungen:



bequem zu einer Darstellung der Mercaptane benutzt werden kann.

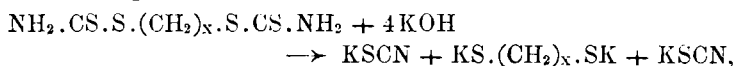
Nachdem es mir in der seitdem vergangenen Zeit gelungen ist, eine Reihe von Dihalogenverbindungen der Fettreihe bis zum 1.12-Dijoddodecan,  $J.(CH_2)_{12}.J$ , herauf teils neu darzustellen, teils schon bekannte leicht zugänglich zu machen<sup>2)</sup>, war es von Interesse

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3368 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. die in diesem Heft der »Berichte« auf S. 4541 angeführten Literaturstellen.

festzustellen, wie sich zweifach durch Halogen substituierte Kohlenwasserstoffe Dithiocarbamaten gegenüber verhalten würden, mit welcher Leichtigkeit — je nach der Entfernung der Halogenatome von einander — die Einführung des Thiourethan-Komplexes sich würde erzielen lassen und schließlich, welche Spaltungs-(Dissoziations-)Erscheinungen man bei denjenigen Bisdithiourethanen,  $R.NH.CS.S(CH_2)_x.S.CS.NH.R$  und  $NH_2.CS.S(CH_2)_x.S.CS.NH_2$  beobachten wird, in denen sich am Stickstoff noch mindestens ein Wasserstoffatom befinden würde.

Die Versuche, die zu diesem Zweck angestellt wurden, erstreckten sich auf Dihalogenderivate des Äthans, Propans, Butans, Pentans, Hexans und Decans mit normaler Kohlenstoffkette und endständigen Halogenatomen, und zwar wurden sie fast durchweg mit den Jodverbindungen durchgeführt. Ihr Resultat läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß zwei Halogenatome eines und desselben Moleküls mit Thiocarbamaten mit gleicher Leichtigkeit reagieren, und daß die Geschwindigkeit der Reaktion von der Länge der zwischen den Halogenatomen befindlichen Kohlenstoffkette fast gar nicht abhängig ist. Insbesondere gilt dies für die mit Hilfe von sekundären Basen darstellbaren Bisdithiourethane von der Formel  $R_2N.CS.S.(CH_2)_x.S.CS.NR_2$ , welche ganz entsprechend den Mono-dithiourethanen,  $R_2N.CS.S.R$ , sehr beständige, zum Teil prachtvoll krystallisierende Verbindungen darstellen. Weniger gut krystallisiert erwiesen sich die mit Hilfe von primären Aminen und von Ammoniak darstellbaren Bisdithiourethane, bei denen auch die erwartete Labilität des Moleküls sehr bald konstatiert werden konnte. Zeigte sich diese Eigenschaft einerseits als sehr störend für die Reindarstellung der Verbindungen, so erwies sie sich auf der anderen Seite recht wertvoll, weil sie einen Weg ausfindig zu machen erlaubte, der in sehr bequemer Weise zu einer Synthese von Thioglykolen,  $HS.(CH_2)_x.SH$  führt. Dieser Weg benutzt nicht die unter der Wirkung erhöhter Temperatur stattfindende Dissoziation, wie ich dies für die Monoreihe angegeben habe, sondern weit besser noch die unter dem Einfluß überschüssigen Alkalis auf Bisdithiourethane  $NH_2.CS.S.(CH_2)_x.S.CS.NH_2$  verlaufende Spaltung:



und er wird so glatt zurückgelegt, daß selbst kleine Mengen von Dijodiden mit guter Ausbeute in geschwefelte Glykole umgewandelt werden können. Trotzdem das Verfahren um eine Phase länger ist als die Behandlung von Dihalogeniden mit Kaliumsulfhydrat, sind die mit seiner Hilfe erzielten Resultate besser. Das 1.5-Pentame-

thylendithioglykol,  $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{.SH}$ , welches kürzlich Autenrieth und Geyer<sup>1)</sup> aus Dibrompentan und KSH mit einer Ausbeute von ca. 60% dargestellt haben, konnte ich nach dem neuen Verfahren beim ersten Versuch mit einer um 10—15% besseren Ausbeute gewinnen; das Tetramethylenprodukt,  $\text{HS}(\text{CH}_2)_4\text{.SH}$ , bei dessen Darstellung Hr. Autenrieth, wie er mir privatim freundlich mitteilte, auf Schwierigkeiten stieß, ließ sich über das Bisdithiourethan hinweg mit Leichtigkeit herstellen, und auch das Decamethylenthioglykol,  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{.SH}$ , bot bei der neuen Synthese keinerlei Schwierigkeiten, während sich im Dijoddecan das Jod mit Hilfe von KSH wenig glatt durch die Sulfhydrylreste substituieren läßt. Das neue Verfahren dürfte demnach für die Synthese geschwefelter Glykole der Alkalisulhydrat-Methode vorzuziehen sein, und vielleicht wird es sich auch in anderen Fällen bewähren, wo die Behandlung mit KSH unzulässig ist: das ist u. a. bei den leicht Halogenwasserstoff abspaltenden hydroaromatischen Halogenverbindungen der Fall, wo zur Synthese der Mercaptane von Borsche und Lange<sup>2)</sup> der Umweg über die zugehörigen Sulfosäuren gewählt werden mußte.

#### Experimentelles.

Die Reaktion zwischen Dijod-Äthan, -Propan, -Butan, -Pentan, -Hexan und -Decan und der alkoholischen Lösung eines aus 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. sekundärer Base gebildeten Dithiocarbamats,  $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{SH}$ ,  $\text{NHR}_2$ , findet sehr schnell und zwar, wie es scheint, mit gleicher Geschwindigkeit an beiden Enden des Moleküls statt: geiodete Dithiourethane,  $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}(\text{CH}_2)_x.\text{J}$ , auf die verschiedentlich gefahndet wurde, ließen sich nicht ein einziges Mal fassen, vielmehr wurden stets nur die Bisdithiourethane,  $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}(\text{CH}_2)_x.\text{S}.\text{CS}.\text{NR}_2$ , isoliert: man erhält sie im allgemeinen durch Zusatz von Wasser in der mit dem Jodid versetzten alkoholischen Lösung des Dithiocarbamats, nachdem man sich an einer Probe überzeugt hat, daß die Reaktion, die unter Wärmeentwicklung vor sich geht, zu Ende ist. Da die Produkte vom chemischen Standpunkt kein besonderes Interesse bieten — es sind vollkommen indifferente, zu weiteren Umsetzungen wenig geeignete Verbindungen —, so will ich auf die Beschreibung der einzelnen Glieder nicht näher eingehen und nur auf eine Gruppe unter ihnen kurz hinweisen: das sind diejenigen Verbindungen, die unter Benutzung von Piperidin erhalten werden können. Sie zeichnen sich durch so große Schwerlöslichkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4249 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 392, 2346 [1906].

in Alkohol aus und krystallisieren so schön, daß man sie als besonders charakteristische, leicht darstellbare Derivate der betreffenden Dijodide betrachten kann. Wie die folgende Zusammenstellung der Vertreter von fünf homologen Reihen (die natürlich alle durchanalytisiert worden sind) zeigt, sinken die Schmelzpunkte etwas mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette, doch liegt der Schmelzpunkt noch in der Decar-Reihe verhältnismäßig hoch:

$C_3H_{10}N.CS.S.(CH_2)_3.S.CS.NC_3H_{10}$	. .	Schmp. 140°
$C_3H_{10}N.CS.S.(CH_2)_4.S.CS.NC_3H_{10}$	. .	» 125°
$C_3H_{10}N.CS.S.(CH_2)_5.S.CS.NC_3H_{10}$	. .	» 103°
$C_3H_{10}N.CS.S.(CH_2)_6.S.CS.NC_3H_{10}$	. .	» 94°
$C_3H_{10}N.CS.S.(CH_2)_{10}.S.CS.NC_3H_{10}$	. .	» 90°.

Genau in derselben Weise, wie bei Anwendung von sekundären Aminen vollzieht sich die Reaktion, wenn man Dijodide mit Schwefelkohlenstoff und primären Aminen zusammenbringt; nur sind die so entstehenden Dithiourethane in Alkohol leichter löslich und können in der Regel erst durch Zusatz von verhältnismäßig viel Wasser zur alkoholischen Lösung abgeschieden werden: sie sind zweitens wenig krystallisationsfreudig und stellen fast immer — auch bei Anwendung primärer aromatischer Basen — zähflüssige, dicke Öle dar, und sie zeigen drittens schon bei geringer Temperaturerhöhung eine beginnende Zersetzung, wobei Senfö- und Thioglykol-Geruch sich wahrnehmen lassen; ihre Darstellung in analytisch reinem Zustande läßt sich infolgedessen kaum durchführen. Während nun aber geschwefelte Urethane mit nur einem Thiourethan-Komplex,  $R.NH.CS.S.R_1$ , bei erhöhter Temperatur so gut wie quantitativ in Senfö- und Mercaptan dissoziieren, ist bei den Bis-Dithiourethanen der Zerfall kein so einfacher; beim Destillieren erhält man zwar zunächst ein Destillat, welches aus den erwarteten Spaltungsprodukten

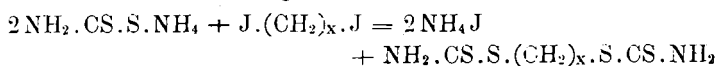
$$R.NH.CS.S.(CH_2)_x.S.CS.NH.R = R.N:CS + HS.(CH_2)_x.SH + SC:N.R$$

besteht, sehr bald aber — auch beim Arbeiten im luftverdünnten Raum — beginnt eine Dunkelfärbung der im Destillierkolben enthaltenen Masse, und schließlich verharzt dieselbe vollständig, ohne flüchtige Produkte mehr abzugeben. Zu einer Darstellung von Thioglykolen eignen sich somit die Verbindungen  $R.NH.CS.S.(CH_2)_x.S.CS.NH.R$  gar nicht.

An die Untersuchung der dritten Gruppe von Bisdithiourethanen, der am Stickstoff gar nicht substituierten Glieder, ging ich auf Grund dieser Erfahrungen mit einem gewissen, wie sich aber bald zeigte, ungerechtfertigten Mißtrauen heran. Ich konnte zunächst feststellen, daß die Verbindungen viel leichter als die disub-

stituierten in annähernd reinem Zustande zu fassen sind; wenn man eine alkoholische Lösung von Dijoddecan oder eines seiner niederen Homologen mit feingepulvertem dithiocarbaminsaurem Ammonium,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$  (2 Mol.) versetzt und ruhig stehen läßt, so bemerkt man, wie allmählich das gelbe Dithiocarbamat verschwindet und an seiner Stelle sich eine flockige, weiße Verbindung abscheidet; nach einigem Stehen ist die Flüssigkeit von einer voluminösen, weißen Masse ausgefüllt, in der nur vereinzelte gelbe Partikeln zu bemerken sind, und kann dann weiter verarbeitet werden; der Zeitpunkt, wo das eintritt, ist natürlich von der Feinheit des Dithiocarbamat-Pulvers abhängig und hängt von der Molekulargröße des Jodids nur wenig ab; sowohl beim Penta-, wie beim Hexa- und auch beim Decamethylen-dijodid genügt es zur vollständigen Umwandlung in der Regel, wenn man über Nacht stehen läßt, und nur beim Tetramethylenkörper ist zur Beendigung der Reaktion ein längeres Stehen notwendig.

Die nach der Gleichung



gebildeten Bisdithiourethane werden durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt, abgesaugt und stellen dann eine feste, weiße Masse dar, die sich schwer in Alkohol, leichter in Äther, gar nicht in Ligroin löst. Sie besitzen auch nach mehrmaligem Lösen in Äther und Fällungen mit Ligroin keinen ganz scharfen Schmelzpunkt (ihre Verflüssigungspunkte liegen zwischen  $100^\circ$  und  $150^\circ$ ) und enthalten kleine Mengen Jod, so daß bei den Analysen nur Werte erhalten werden konnten, die von den theoretischen noch um 0.5—1 % entfernt sind.

Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt verhalten sich die Verbindungen wie die disubstituierten Glieder der Bisdithiourethan-Reihe; erst wird Rhodanwasserstoff und Thioglykol abgespalten, dann findet — auch im Vakuum — völlige Verharzung statt, und eine ergiebige Darstellung der geschwefelten Glykole ist aus ihnen auf diesem Wege nicht zu erzielen. Eine solche ergab sich aber, als ich ihr Verhalten gegen Alkali näher untersuchte.

Wie alle Verbindungen mit dem Komplex  $\cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{S} \end{array}$  (z. B. Thioamide,  $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ , Thiuramdisulfide,  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ , Dithiourethane,  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ ) sind auch die Bisdithiourethane,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  imstande, mit wäßrig-alkoholischem Alkali Salze zu bilden, denen unzweifelhaft die in allen solchen Fällen anzunehmende Struktur  $\text{HN} : \text{C}(\text{SK}) \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{S} \cdot \text{C} : (\text{NH}) \cdot \text{SK}$  zukommt; aus der in der Kälte mit der berechneten Menge Alkali bereiteten Lösung lassen sie sich im wesentlichen unverändert wieder regene-

rieren. Es schien mir nun nicht unmöglich, in Anbetracht der Labilität ihres ganzen Moleküls, daß, wenn man auf ein solches, aus ihnen primär gebildetes Alkalisalz noch weiteres Alkali im Überschuß und eventuell bei etwas höherer Temperatur einwirken lassen würde, Rhodanwasserstoffsäure in Form ihres Kaliumsalzes an den beiden Enden des Moleküls herausgespalten und gleichzeitig das Thioglykolalkali gebildet werden mußte, und mit dieser Voraussetzung stimmten die Versuche sehr gut.

Wenn man Bisdithiourethane  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  — sie können direkt in rohem Zustande, wie man sie durch Ausfällen mit Wasser und Absaugen erhält, verwendet werden — in eine wäßrige Lösung von etwa 6 Mol.-Gew. Kalilauge einträgt und auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man bald eine klare Lösung, während sich am Boden des Gefäßes ein zähes, farbloses bis grünlichgraues Öl ansammelt, welches vielleicht einer nebenhergehenden komplizierteren Zersetzung, als es die durch die Gleichung auf S. 4569 ausgedrückte ist, seine Entstehung verdankt. Zur Darstellung des Thioglykols erwärmt man etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, läßt erkalten, gießt durch ein feuchtes Filter, säuert das klare alkalische Filtrat an, schüttelt das abgeschiedene Thioglykol mit Äther aus, entzieht den Rhodanwasserstoff durch Waschen mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben die Thioglykole in farblosem Zustande und in so reiner Form, daß sie ihrer ganzen Menge nach beim ersten Fraktionieren in der Regel innerhalb mehrerer, oft auch eines Grades übergehen. Die Ausbeute beträgt 60—70 %, gelegentlich stieg sie bis auf 75 %. Außer dem Octomethylenthio glykol,  $\text{HS} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{SH}$ , über welches demnächst Hr. Trümpler im Zusammenhang mit anderen Synthesen in der Octomethylen-Reihe berichten wird, wurden so mühelos die Thioglykole der Tetra-, Penta-, Hexa- und Decamethylen-Reihe dargestellt.

#### Tetramethylen-thioglykol, $\text{HS} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{SH}$

stellt eine farblose, unter 30 mm Druck bei 105—106° siedende Flüssigkeit dar, die sich vollkommen klar in Alkohol löst.

0.2050 g Sbst.: 0.2990 g  $\text{CO}_2$ , 0.1611 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1700 g Sbst.: 0.6416 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{HS} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{SH}$ . Ber. C 39.34, H 8.2, S 52.46.

Gef. » 39.78, » 8.6, » 51.90.

Zur Charakteristik der Verbindung eignet sich ebenso, wie dies Autenrieth und Geyer (l. c.) in der Penta-Reihe gefunden haben, sehr gut die Benzoylverbindung, die man durch Schütteln der alkalischen Lösung des Thioglykols mit Benzoylchlorid erhält. Sie ist in Alkohol in der Kälte schwer löslich, krystallisiert in prachtvollen langen Nadeln und schmilzt bei 49°.

0.2324 g Sbst.: 0.5569 g CO<sub>2</sub>, 0.1193 g H<sub>2</sub>O. — 0.1040 g Sbst.: 0.1494 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.S.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 65.6, H 5.8, S 19.4.  
Gef. » 65.3, » 5.7, » 19.7.

Pentamethylen-thioglykol, HS.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.SH,

zeigte den von Autenrieth und Geyer angegebenen Siedepunkt (110° bei 16 mm Druck); sein Benzoat schmolz in Übereinstimmung mit diesen beiden Autoren bei 45°.

Hexamethylen-thioglykol, HS.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.SH,

siedet unter 15 mm Druck bei 118—119°, ist wasserklar und erstarrt auch in der Kältemischung nicht.

0.1403 g Sbst.: 0.4312 g BaSO<sub>4</sub>.

HS(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SH. Ber. S 42.66. Gef. S 42.21.

Das Benzoat, welches gleichfalls in Alkohol schwer löslich ist, schmilzt bei 57°.

0.1511 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.0781 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.S.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 67.04, H 6.14.  
Gef. » 66.60, » 5.75.

Decamethylen-thioglykol, HS.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.SH,

siedet unter 16 mm Druck bei 176°, erstarrt in Eis sehr leicht und schmilzt dann bei 20°.

0.2049 g Sbst.: 0.4410 g CO<sub>2</sub>, 0.2042 g H<sub>2</sub>O. — 0.1222 g Sbst.: 0.2754 g BaSO<sub>4</sub>.

HS.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.SH. Ber. C 58.25, H 10.70, S 31.06.

Gef. » 58.69, » 11.06, » 30.95.

Die Benzoylverbindung stellt in Alkohol schwer lösliche, weiße Blättchen dar und schmilzt bei 55°.

0.2043 g Sbst.: 0.5212 g CO<sub>2</sub>, 0.1367 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Sbst.: 0.1181 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.S.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 69.48, H 7.3, S 15.45.

Gef. » 69.55, » 7.8, » 15.11.

Was den Geruch dieser Verbindungen betrifft, so riecht das Tetramethylthioglykol fast ebenso widerwärtig, wie seine zwei niederen, schon lange bekannten Homologen; bei der Hexamethylenverbindung verliert sich der Geruch schon ein wenig, und beim Decamethylenkörper tritt er nur in so schwachem Grade auf, daß man mit größeren Mengen ohne jede Belästigung arbeiten kann.

Breslau, November 1909.