

### 466. Theodor St. Warunis: Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamylanilin und Diisoamylanilin.

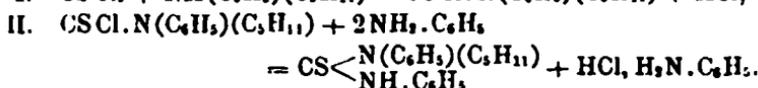
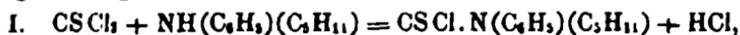
(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Obwohl die Darstellung von symmetrisch tetrasubstituierten Thioharnstoffen durch Behandlung von tertiären Aminen mit Phenylsenföl nicht gelingt, findet man in der chemischen Literatur<sup>1)</sup> einen Körper beschrieben, der aus Diisoamylanilin und Phenylsenföl entstehen soll und dem die Konstitution eines symmetrisch diphenylierten und dialkylierten Thioharnstoffs zugeschrieben wird:  $CS[N(C_6H_5).(C_5H_{11})]_2$ .

Einen Körper von den gleichen Eigenschaften habe ich auch vor Jahren auf die gleiche Weise, die in dem experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben wird, erhalten; jedoch habe ich ihn nicht als einen Diisoamyl-diphenyl-thioharnstoff, sondern als einen Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff angesehen:  $CS \left\langle \begin{array}{l} N(C_6H_5).(C_5H_{11}) \\ NH(C_6H_5) \end{array} \right.$ .

Diese Substanz<sup>2)</sup> ist in Alkalien fast unlöslich und wird durch siedende, konzentrierte Salzsäure in Phenylsenföl und Monoisoamylanilin zerlegt; sie besitzt der Analyse nach die Zusammensetzung eines Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs. Mit Anilin erwärmt, liefert sie Diphenylthioharnstoff und Monoisoamylanilin.

In quantitativer Weise entsteht nun der gleiche trisubstituierte Thioharnstoff aus Monoisoamylanilin und Phenylsenföl. Ferner bildet er sich auch aus Isoamyl-phenyl-thiocarbaminchlorid und Anilin, wie O. Billeter und Strohl bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesen haben:



Bringt man etwas von dem durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamylanilin oder auf Monoisoamylanilin enthaltenen Thioharn-

<sup>1)</sup> Atti del VI. Congresso internazionale di chimica applicata. Terzo Volume. S. 64 (A. C. Christomano).

<sup>2)</sup> Es ist merkwürdig, worauf der Verfasser der kleinen Notiz seine Ansicht über die Zusammensetzung und die Konstitution dieses Thioharnstoffs gegründet hat. Die Eigenschaften sind gar nicht angegeben, während die als »berechnete« und »gefunden« angeführten Analysenzahlen absolut nicht der aufgestellten Formel entsprechen, aber auch nicht der meinigen: Berechnet: C 78.40, N 7.095 %, gefunden C 78.80, N 6.95 %, während die prozentische Zusammensetzung des Diisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs C 75.00, N 7.60 % und des Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoffs C 72.48, N 9.39 % ist.

stoff in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Benzophenonchlorid zusammen und erwärmt vorsichtig mit freier Flamme, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot und die Schmelze löst sich in Benzol oder Chloroform mit der gleichen Farbe auf. Die blaue Farbe der Schmelze und der Lösung, die L. Tschugaeff<sup>1)</sup> bei den Verbindungen beobachtet hat, welche die Atoingruppe CS (Thiocarbonyl) und NH<sub>2</sub> resp. NH in unmittelbarer Nähe enthalten, kam demnach nicht zum Vorschein. Die Reaktion bleibt auch bei sämtlichen trisubstituierten Thioharnstoffen aus, die Tschugaeff aber nicht untersucht hat. Darum spricht diese negativ ausfallende Reaktion nicht gegen die angestellte Formel des Thioharnstoffs.

Um zu entscheiden, ob der bei der Einwirkung von Phenylsenföhl auf Diisoamyl-anilin gebildete Körper seine Entstehung dem Monoisoamyl-anilin verdankt, welches als Verunreinigung des Diisoamylanilins vorhanden ist, oder ob er aus Diisoamyl-anilin durch Abspaltung einer Isamylgruppe unter dem Einfluß des Phenylsenföhl entsteht, habe ich verschiedene für rein gehaltene Diisoamylanilin-Präparate der Einwirkung von einer kleinen Quantität von Phenylsenföhl unterworfen und nach der Abscheidung des Thioharnstoffs durch Filtration destilliert. Das so erhaltene, von Monoisoamylanilin freie Diisoamylanilin-Präparat gab beim Erwärmen mit der berechneten Menge von Phenylsenföhl nicht mehr den in dem experimentellen Teil beschriebenen Thioharnstoff. Als ich aber der obigen Mischung 1 % Monoisoamylanilin hinzufügte, beobachtete ich wieder die Bildung des Thioharnstoffs.

Aus den obig angeführten Tatsachen geht hervor, daß der bei der Einwirkung von Phenylsenföhl auf Diisoamylanilin erhaltene Körper<sup>2)</sup> die Formel  $CS \begin{matrix} N(C_6H_5)(C_6H_{11}) \\ NH(C_6H_5) \end{matrix}$  besitzt, und daß er seine Entstehung dem Monoisoamylanilin verdankt, welches als Verunreinigung des Diisoamylanilins angesehen werden muß.

#### Einwirkung von Phenylsenföhl auf Diisoamylanilin.

135 g Phenylsenföhl und 238 g Diisoamylanilin<sup>3)</sup>, erhalten aus Isoamylanilin und Isoamylbromid bei 100°, wurden zusammengebracht und stehen gelassen. Schon nach einigen Tagen, besonders beim Reiben, wurden Kristalle beobachtet, die sich immer mehr vermehrten. Nach ca. 1 Monat war die Reaktion zu Ende.

Die aus prächtigen, großen, durchsichtigen, farblosen Nadeln bestehenden Kristalle wurden abfiltriert, auf poröse Teller gebracht und aus absolutem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2482 [1902].      <sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Hofmann, Ann. d. Chem. 74, 155. Es wurden auch frisch destillierte Präparate des Handels benutzt.

Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper ist in Alkalien und Wasser unlöslich, in Benzol, Ather und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Es sublimiert bei ca. 240–250°.

Mit konzentrierter Salzsäure wird er schon unterhalb der Siedetemperatur in Phenylsenföl und Monoisoamylanilin zerlegt.

Zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz den Schmp. 107.5° an. Ausbeute 6 g.

0.2100 g Sbst.: 0.1659 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2230 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 760 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.1630 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.74, N 9.39.

Gef. » 10.84, » 9.20.

#### Einwirkung von Phenylsenföl auf Monoisoamylanilin.

13.5 g (1 Mol.) Phenylsenföl und 16.3 g (1 Mol.) Monoisoamylanilin, wiederholt durch Destillation gereinigt, wurden zum Sieden erhitzt und dann stehen gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte das Reaktionsgemisch zum Krystallbrei. Durch Trocknen auf Tonteller und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde ein Körper erhalten, der bei 107.5° schmolz und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Thioharnstoffs besaß.

0.3000 g Sbst.: 0.2361 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.74. Gef. S 10.80.

#### Einwirkung von Anilin auf Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff.

29.8 g (1 Mol.) Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff und 9.5 g (1 Mol.) Anilin wurden mit freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann stehen gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte die ganze Reaktionsmasse zu schönen Krystallen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Tonteller gebracht und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der erhaltene Körper (Diphenyl-thioharnstoff) krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern, schmilzt bei 151°, löst sich in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht und sublimiert bei ca. 210°. Beim Schmelzen mit Benzophenonchlorid färbt er sich intensiv blau, und die Schmelze löst sich in Benzol mit schöner blauer Farbe auf<sup>1)</sup>.

0.3110 g Sbst.: 0.3142 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>SN<sub>2</sub>. Ber. S 14.00. Gef. S 13.89.

#### Einwirkung von Anilin auf Isoamyl-phenyl-thiocarbaminchlorid.

Die wäßrige Lösung des salzsauren Monoisoamylanilins (1 Mol.) wurde mit 1 Mol. von in Chloroform gelöstem Thiocarbonylchlorid geschüttelt. Durch Neutralisation der frei gewordenen Säure und erneutes Schütteln wurde die Reaktion zu Ende geführt. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms

<sup>1)</sup> Dabei möchte ich bemerken, daß die Tschuga effsche Reaktion, Benzophenonchlorid-Reaktion, zum Nachweis von Spuren Diphenylthioharnstoffs angewandt werden kann.

bald zur bräunlichen Krystallmasse erstarrende Chlorid<sup>1)</sup> wurde mit Anilin (2 Mol.) erwärmt, wobei die beiden Komponenten sich umsetzen; so entsteht der Monoisoamyl-diphenylthioharnstoff in kleiner Quantität neben dem Chlorhydrat des angewandten Anilins (vergl. die Gleichung II in der Einleitung).

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, stellt diese Verbindung vollkommen farblose Nadeln dar, die bei 107.5° schmelzen und alle Eigenschaften des Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs zeigen.

0.2551 g Sbst.: 0.1968 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.74. Gef. S 10.54.

Dabei muß betont werden, daß neben dem Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoff auch Diphenyl-thioharnstoff entsteht; wendet man einen Überschuß von Anilin an, so läuft man Gefahr, den erwünschten Körper nicht zu erhalten.

#### Anhang.

#### Über die Bestimmung des Schwefels in Nichtelektrolysen durch ein Schmelzverfahren.

Von den Methoden des Schmelzens oder Erhitzens der schwefelhaltigen organischen Substanzen mit oxydierenden Zusätzen wird diejenige von Asbøth<sup>2)</sup> gegenwärtig in den Laboratorien ausschließlich benutzt. Sie besteht in der Benutzung von Natrium-superoxyd und calcinierter Soda zur Aufschließung der fraglichen organischen Substanz.

Bei Gelegenheit meiner oben mitgeteilten Arbeit habe ich ein Verfahren zur Schwefelbestimmung ausgearbeitet, welches mir sehr gute Resultate in kurzer Zeit lieferte. Es basiert, ebenso wie die von Asbøth<sup>2)</sup> beschriebene Methode, auf der Anwendung von Natrium-superoxyd, das zuerst von Hoehnel-Kasser benutzt wurde, und schwefelsäurefreiem Kaliumhydroxyd.

In einem geräumigen Silbertiegel werden 0.2—0.4 g fein gepulverte Substanz mit einer Mischung von 10 g fein gepulverten, schwefelsäurefreien Kaliumhydroxyds und 5 g Natrium-superoxyds innigst gemischt und die Mischung im Trockenschrank (75—85°) erwärmt. Der Tiegel muß dabei bedeckt sein, und die Temperatur des Schrankes darf nicht höher gehen. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, erhitzt man den Tiegel mittels einer kleinen Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist, und

<sup>1)</sup> Durch Behandlung des chloridhaltigen Reaktionsgemisches mit Alkohol in der Hitze habe ich nicht das erwartete Isoamyl-phenyl-thiocarbaminoxid, wie es Billeter bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesen hat, erhalten, sondern ein schwefel- und chlorhaltiges Produkt, welches bei 78° schmolz. Über diesen Körper, der nicht in den Rahmen dieser Arbeit fällt, sowie über die Einwirkung von Thiophosgen und Phosgen auf Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin gedanke ich nächstens zu berichten.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 19, 2040 [1895].

hält sie in diesem Zustande einige Zeit. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und oxydiert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die Schwefelsäure bestimmen.

In 2 Stunden kann man die ganze Schwefelbestimmung ausführen.

Aus dem Warunisschen Privatlaboratorium zu Athen.

#### 470. Richard Willstätter und Carl Cramer: Über Anilinschwarz. IV.

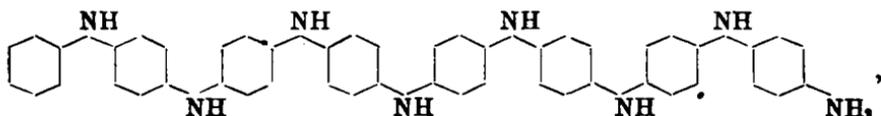
(XXIV. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

##### Stufenweise Reduktion.

In den Untersuchungen<sup>1)</sup> über Anilinschwarz wird durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon bewiesen, daß der Farbstoff nur *para*-substituierte Benzolkerne enthält. Da bei der Hydrolyse durch Mineralsäure ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, ist das Anilinschwarz aus acht Molekülen Anilin durch *para*-Kondensation gebildet. Die verschiedenen Oxydationsstufen von Schwarz leiten sich daher von der Leukobase ab:



deren wasserstoffärmere Derivate

dreifach chinoides Anilinschwarz,  $(C_6H_4\frac{1}{2}N)_3 = C_{48}H_{36}N_3$ , und

vierfach chinoides Anilinschwarz,  $(C_6H_4\frac{1}{4}N)_4 = C_{48}H_{34}N_4$ , sind.

Die beiden Oxydationsstufen, die man kurz als Anilin- und Oxydationsschwarz bezeichnen kann, unterscheiden sich im Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Die vierfach chinoiden Verbindungen addieren ein Molekül Chlorwasserstoff im Kern, die dreifach chinoiden nicht.

Die Richtigkeit dieser Theorie haben wir durch die Reduktion der verschiedenen Stufen und Sorten von Anilinschwarz geprüft.

Als Reduktionsmittel eignet sich sehr gut Phenylhydrazin, das schon bei den verschiedensten Verbindungen, Chinonen, Azo-

<sup>1)</sup> I. diese Berichte 40, 2665 [1907]; II. diese Berichte 42, 2147 [1909]; III. diese Berichte 42, 4118 [1909].