

**185. Wilhelm Schneider und Gustav Hüllweck:  
Thermochromie bei Silbersalzen von Allyl-thiourethanen.**

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Vor einiger Zeit fanden wir<sup>1)</sup>, daß das Allyl-thiourethan (Allyl-thiocarbaminsäure-äthylester),  $C_3H_5.NH.CS(OC_2H_5)$ , ebenso wie die von Liebermann untersuchten aromatischen Thiourethane, imstande ist, sich mit Silber zu einem Salz zu verbinden, das sich von der sauren Pseudoform ableitet und das Silberatom am Schwefel gebunden enthält:



Die Verbindung wurde damals als mikrokristallines Pulver von unscharfem Schmelzpunkt beschrieben. Inzwischen beobachteten wir, daß sie sich leicht in Chloroform löst und daraus durch langsamen Zusatz von Alkohol in gereinigter, kristallisierter Form abscheiden läßt. Man erhält das Silbersalz nach zweimaligem Umkristallisieren auf diese Weise in prismatischen Nadelchen vom Schmp. 170°. Merkwürdigerweise ist die gereinigte Verbindung nicht nur allgemein in halogenierten Kohlenwasserstoffen (Brombenzol, Jodäthyl usw.), sondern auch in Äther leicht löslich, während das Rohprodukt einen in Äther unlöslichen, silber- und schwefelhaltigen, amorphen, bei ca. 89° schmelzenden Bestandteil enthält, der noch nicht näher untersucht wurde. Das reine Silbersalz ist eine ziemlich beständige Verbindung, nur im Sonnenlicht färbt es sich allmählich schwarz.

0.1633 g Subst.: 0.0926 g AgCl.

$C_6H_{10}ONSAg$ . Ber. Ag 42.81. Gef. Ag 42.68.

Das Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters besitzt in ganz auffallendem Grade die Eigenschaft der Thermochromie, d. h. es ändert seine Farbe, wenn es erwärmt oder abgekühlt wird.

Diese Erscheinung ist sowohl bei anorganischen wie auch organischen Verbindungen hin und wieder angetroffen worden, und in neuerer Zeit hat Stobbe in den Fulgiden eine ganze Klasse von Verbindungen beschrieben, die durchweg die Eigenschaft der Thermochromie besitzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> W. Schneider, B. 45, 2961 [1912]. Einer Anregung der Redaktion folgend, ersetzen wir das früher gebrauchte Wort »Sulfurethan« durch die Bezeichnung »Thiourethan«, um die Einheitlichkeit in der Benennung von Verbindungen, in denen der zweiwertige Schwefel den Sauerstoff vertritt, zu wahren.

<sup>2)</sup> A. 380, 17—26 [1911]. Dort findet man auch eine Zusammenstellung der bis dahin beobachteten thermochromen Verbindungen.

Während jedoch in den bisher beobachteten Fällen im allgemeinen ziemlich große Temperaturdifferenzen oder hohe Temperaturen erforderlich sind, um dem Auge deutlich wahrnehmbare Änderungen in den Farbnuancen hervorzurufen, spielt sich der Farbwechsel des Silbersalzes des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters in der Nähe der Zimmertemperatur und zwar in einem Intervall von nur etwa 30 Graden ab. Das Salz ist bei 0° fast farblos, + 15° hellgelb, + 30° citronengelb.

Der Farbwechsel ist ein ganz allmählicher und reversibler. Oberhalb 30° ändert sich die Farbe nicht merklich, und selbst nach dem Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt heran behält die Verbindung die Eigenschaft, sich beim Abkühlen auf 0° zu entfärben. Im Schmelzfluß tritt bald Zersetzung ein unter Schwärzung.

Die Erscheinung ist so frappant, daß sie sich in diesem Falle besonders gut als Vorlesungsversuch eignet. Schon kurzes Anwärmen eines gekühlten, mit dem Silbersalz beschickten Reagiergläschens mit der Hand oder einer begrenzten Stelle mit dem Finger genügt, um den Farbwechsel auffällig in Erscheinung treten zu lassen.

Auch die Silbersalze der homologen Thiourethane aus Allylsenföln und Methylalkohol resp. Propylalkohol<sup>1)</sup> zeigen Thermochromie, wenn auch lange nicht in so schöner und auffallender Weise. Die Färbungen dieser beiden Verbindungen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Temperatur	Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-	
	methylesters	propylesters
- 10°	fast farblos	farblos
0°	gelblichweiß	fast farblos
+ 20°	„	gelblichweiß
65°	hellgelb	hellgelb
70°	„	dunkelgelb
100°	citronengelb	—

Während die Erscheinung beim Silbersalz des Methylesters genau so wie bei dem des Äthylesters bis kurz vor dem Schmelzpunkt reversibel bleibt, ist dies beim Salz des Propylesters merkwürdigerweise nur bis etwa 65—70° der Fall. Erhitzt man das Propylester-Silbersalz weiter, so tritt bei etwa 70° ein plötzlicher Sprung in der bisher stetig verlaufenden Farbänderung ein, die Farbe schlägt von Hellgelb in Dunkelgelb um und ist dann durch Abkühlen nicht wieder zum Ablassen zu bringen. Offenbar zeigt diese Erscheinung eine irreversible Konstitutionsänderung an. Die Lösungen aller drei Silbersalze, sei es in Chloroform, Äther oder Alkohol sind sämtlich stark

<sup>1)</sup> Diese Thiourethane und ihre Silbersalze werden in der folgenden Abhandlung beschrieben.

gelb gefärbt, ohne daß ihre Färbung von der Temperatur merklich beeinflußt wird.

Von einer Erklärung dieser Thermochromie-Erscheinung in unseren Fällen durch Formelbilder möchten wir zunächst absehen, nur scheint uns soviel sicher, daß sie mit reversiblen Konstitutionsänderungen durch Isomerisation zusammenhängt. Hierbei ist es von Wichtigkeit darauf hinzuweisen, daß die entsprechenden Silbersalze der Thiourethane aus Benzylsenfölen sowie aus Cheirolin, die in der folgenden Arbeit beschrieben werden, ebenso das von Liebermann dargestellte Phenyl-thiourethansilber farblos sind und nicht thermochrom.

Es scheint also die Doppelbindung der Allylgruppe für das Zustandekommen der Thermochromie in unseren Fällen wesentlich zu sein, und es dürfte von Wert sein, auf ähnliche Besonderheiten bei Allylverbindungen sein Augenmerk zu richten.

### 186. Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt: Untersuchungen über Senföle: V. Thiourethane und Thiourethanäther aus einigen natürlich vorkommenden Senfölen.

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Nachdem der eine von uns gezeigt hatte, daß auch das Thiourethan aus Allylsenfölen und Äthylalkohol gleich den von Liebermann untersuchten Thiourethanen aus aromatischen Senfölen ein Silbersalz seiner Pseudoform liefert, das mit Jodäthyl sich zu dem Allylimino-thiolkohlen säure-diäthylester



umsetzt<sup>1)</sup>, war es im Hinblick auf synthetische Zwecke<sup>2)</sup> wünschenswert, unsere Kenntnis von derartigen Verbindungen zu erweitern.

Wir haben deshalb zunächst die Umsetzung des Silbersalzes vom Allyl-thiocarbaminsäureester mit anderen Halogenalkylen ausgeführt und weiter aus den Additionsprodukten von Methylalkohol und Propylalkohol an Allylsenfölen über die Silbersalze dieser bisher noch nicht beschriebenen Thiourethane hinweg eine Anzahl homologer und isomerer Allylimino-thiolkohlen säureester hergestellt. Ferner haben wir noch zwei andere in der Natur vorkommende, verhältnismäßig leicht zugängliche Senföle, das Benzylsenfölen und das Cheirolin, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Thiourethane dieser

<sup>1)</sup> W. Schneider, B. 45, 2961 [1912].

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.