

eine weiße, krystallinische Fällung von 3.16 g oder 96.6%, der Theorie an Diphenylsulfon, das aus Alkohol in hübschen Tafeln vom Schmp. 123° herauskommt. Auch bei dieser elektrolytischen Oxydation tritt trotz des glatten Verlaufes und trotz der Widerstandsfähigkeit der vorhandenen Stoffe zu einem kleinen Teil tiefgreifende Zerstörung ein, wie der Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat von den Krystallen beweist.

Elektrolytische Reduktion von Diphenylsulfoxyd.

Die Versuche zur Oxydation von Phenylsulfid geben keine wesentlich höheren Ausbeuten, auch wenn Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind. Offenbar ist die Reduktion des Sulfoxyds an den verwendeten Platin- oder Kupfer-Kathoden nur unbedeutend. Besser gelingt sie an einer Bleirührer-Kathode mit einer Mischung von 3.03 g Diphenylsulfoxyd, 30 ccm Eisessig und 3 ccm konzentrierter Salzsäure; nach Anwendung des Dreifachen der berechneten Strommenge wurden etwa 60% der zu erwartenden Ausbeute an Phenylsulfid erhalten.

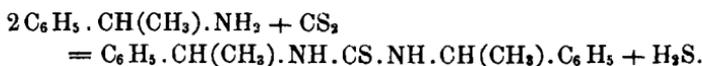
Basel, Anorganische Abt. d. Chem. Anstalt, April 1914.

221. J. M. Lovén und Erik Ohlsson: Über optisch-aktive und inaktive Diphenäthyl-thiocarbamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 29. April 1914.)

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α -Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff erhielten Michaelis und Linow *symm.* Diphenäthyl-thiocarbamid¹⁾ (*N,N'*-Di- α -phenyläthyl-thioharnstoff):



Das Produkt hatte den Schmp. 163°. Da die angewandte Base die zurzeit allein bekannte optisch-inaktive Form war, mußte das Produkt selbstverständlich optisch-inaktiv sein, könnte aber entweder die racemische oder die Mesoform darstellen. Eine Nachprüfung zeigte, daß bei der obigen Reaktion tatsächlich zwei isomere Substanzen entstehen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Zur Entscheidung der Frage, welche die Racemform oder Mesoform sei, wurden die optisch-aktiven Phenäthylamine in die entsprechenden Thiocarbamide übergeführt und daraus die Racemform hergestellt.

¹⁾ B. 26, 2168 [1893].

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diphenäthyl-thiocarbamides.

Zu einer Lösung von 9 g α -Phenäthylamin (durch Reduktion von Acetophenon-oxim mit Natriumamalgam erhalten¹⁾) in 18 g Alkohol werden 3 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Der Schwefelkohlenstoff wird unter Wärmeentwicklung und Grünfärbung der Lösung gelöst. Hierbei entsteht zunächst das Salz $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Das Reaktionsgemisch wird etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und die Lösung allmählich nahezu farblos wird.

Bei Anwendung von optisch-aktivem Phenäthylamin krystallisiert das entstandene Diphenäthyl-thiocarbamid teilweise schon in der Hitze, während das aus dem inaktiven Phenäthylamin entstandene Produkt erst beim Erkalten krystallisiert. Das Thiocarbamid wird in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Zur Reinigung der aktiven Produkte genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Lösungen neigen etwas zur Bildung von Effloresceuzen.

l-Diphenäthyl-thiocarbamid,

Das aus *l*-Phenäthylamin erhaltene Thiocarbamid krystallisiert in nadelförmigen, mehrere cm langen, farblosen Krystallen. Schmp. 195.5°.

Zur Bestimmung der optischen Drehung wurde eine nahezu kalt gesättigte Lösung in Spiritus vom spez. Gew. 0.81 bereitet, und nach dem Filtrieren ein Teil in die Polarisationsröhre gebracht, während ein anderer Teil in einem Kölbchen abgewogen und nachher unter Durchsaugen von Luft eingedampft wurde. Wegen der geringen Konzentration wurde das spezifische Gewicht der Lösung derjenigen des verwandten Alkohols gleich angenommen.

7.322 g Lsg., 0.0734 g Sbst., Drehung im 2.2-dm-Rohr (Zimmertemperatur) $\alpha_D = +26'$. $[\alpha]_D = +22.7^\circ$.

7.346 g Lsg., 0.0645 g Sbst., Drehung im 2.2-dm-Rohr $\alpha_D = +21'$. $[\alpha]_D = +22.4^\circ$.

Spez. Drehung im Mittel $[\alpha]_D = +22.5^\circ$.

0.2122 g Sbst.: 0.5502 g CO₂, 0.1315 g H₂O. — 0.1963 g Sbst.: 17.2 ccm N₂ (20°, 750 mm). — 0.1148 g Sbst. (nach Klason): 0.1000 g BaSO₄. — 0.1569 g Sbst.: 0.1264 g BaSO₄.

Ber. C 71.80, H 7.04, N 9.86, S 11.30.

Gef. » 70.71, » 6.89, » 9.84, » 11.96, 11.07.

d-Diphenäthyl-thiocarbamid.

Wird aus *d*-Phenäthylamin erhalten und krystallisiert wie *l*-Diphenäthyl-thiocarbamid. Schmp. 195.5°.

¹⁾ Das *d*- und *l*-Phenäthylamin wird durch fraktionierte Krystallisation des sauren *l*-äpfelsauren bzw. *d*-weinsauren Salzes dargestellt. Lovén: J. pr. [2] 72, 307 [1905].

7.655 g Alkohol-Lösung enthielten 0.0812 g Sbst. Drehung im 2.5-dm-Rohr $\alpha_D = -25'$, $[\alpha]_D = -22.1^\circ$.

Bemerkenswerterweise wird die Drehungsrichtung der Base durch Überführung in Thiocarbamid umgekehrt.

0.2012 g Sbst.: 0.1669 g BaSO₄. — 0.2189 g Sbst.: 18.8 ccm N₂ (21°, 772 mm).

Ber. S 11.30, N 9.86.

Gef. » 11.40, » 9.89.

Inaktive Diphenäthyl-thiocarbamide.

Die Trennung des aus inaktivem Phenäthylamin erhaltenen Gemisches von Racemform und Mesoform gelingt ohne besondere Schwierigkeit. Das racemische Diphenäthyl-thiocarbamid krystallisiert zuerst aus und aus der Mutterlauge die leichter lösliche Mesoform. Aus den so zunächst erhaltenen unreinen Produkten erhält man durch etwa vier- bis fünfmalige fraktionierte Krystallisation Substanzen mit konstantem Schmelzpunkte.

Racemisches Diphenäthyl-thiocarbamid. Krystallisiert in Nadeln von gleichem Habitus wie die optisch-aktiven Formen. Schmp. 165.5°—166°.

0.2491 g Sbst.: 21.5 ccm N₂ (20°, 768 mm). — 0.1238 g Sbst.: 0.1004 g BaSO₄.

Ber. N 9.86, S 11.30.

Gef. » 9.93, » 11.14.

Seine Eigenschaft als Racemform wird dadurch erwiesen, daß es auch synthetisch aus den aktiven Formen dargestellt werden kann. Wenn nämlich gleiche Mengen von *d*- und *l*-Diphenäthyl-thiocarbamid zusammen in heißem Alkohol gelöst werden, krystallisiert beim Erkalten das racemische Thiocarbamid aus. Es zeigt dieselbe Krystallform und denselben Schmp. 165.5°—166°, wie die oben als racemisch beschriebene Form. Bemerkenswert ist, daß die Racemform leichter löslich ist und niedriger schmilzt als die aktiven Formen. Die von Michaelis und Linow erhaltene Substanz war offenbar die Racemform, deren Schmelzpunkt wahrscheinlich durch eine kleine Menge Mesoform um ein Paar Grade herabgesetzt war.

meso-Diphenäthyl-thiocarbamid krystallisiert in farblosen, bis 5 mm langen prismatischen Tafeln. Schmp. 125.5—126°.

0.1533 g Sbst.: 13.7 ccm N₂ (18°, 740 mm). — 0.1275 g Sbst.: 0.1017 g BaSO₄. — 0.1265 g Sbst.: 0.1016 g BaSO₄.

Ber. N 9.86, S 11.30,

Gef. » 10.00, » 10.96, 11.01.

Die Arbeit wird fortgesetzt.