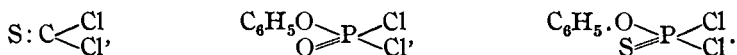


391. W. Autenrieth und Heinrich Hejner: Über Versuche mit Thiophosgen¹⁾.

[Aus dem Chem. Instiut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. August 1925.)

Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Thiophosgen, dem Phenoxy-phosphoroydichlorid und dem Phenoxy-sulfophosphordichlorid, insofern bei allen drei Verbindungen, bei sonst ähnlichen chemischen Eigenschaften, an je einem Atom, C- oder P-Atom, zwei Chloratome haften:



Man könnte daher annehmen, daß das Thiophosgen mit zweiwertigen Basen wie mit *o*-Diaminen, Äthylendiamin und Hydrazin-Hydrat in gleicher Weise unter Ringschluß in Reaktion treten würde wie die beiden phosphor-haltigen Dichloride. Nach unseren Versuchsergebnissen trifft diese Annahme nur zum Teil zu; denn nur mit dem *o*-Phenylendiamin kommt ein Ringschluß zu $\text{S} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$ leicht zu Stande. Auch ein Tetra-amin, nämlich das Tetraamino-diphenyl mit zwei Paaren in *ortho*-Stellung befindlichen Aminogruppen, liefert mit Thiophosgen glatt das cyclische Kondensationsprodukt $\text{S} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} : \text{S}$. Mit Hydrazin-Hydrat hingegen wurde bei keinem Versuche das erwartete cyclische Derivat $\text{S} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{C} : \text{S}$, sondern stets das von Stollé und Bowles³⁾ zuerst dargestellte Thiocarbodihydrazid, $\text{S} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$, erhalten. Ebenso wenig gelang die Darstellung eines cyclischen Äthylendiamin-Derivates. Wohl aber ließ sich Brenzcatechin in Natriumcarbonat-Lösung mit Thiophosgen leicht in den neutralen Thiokohlensäure-*o*-phenylenester (Brenzcatechin-thiocarbonat), $\text{S} : \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$, überführen.

Da Thiophosgen selbst gegen heißes Wasser und kalte verdünnte Alkalien recht beständig ist, lassen sich mit Hilfe desselben allgemein Phenole nach Art der Benzoylierungsmethode in die entsprechenden Phenylester der Thiokohlensäure überführen. Ebenso glatt verlaufen die Versuche zwischen Lösungen von Thiophenolen in verdünnter wäßriger Natronlauge mit Thiophosgen. Phenylmercaptan liefert hierbei mit 90% Ausbeute den Trithiokohlensäure-diphenylester, $\text{SC}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Andererseits gelang es nicht, Reaktionen des Thiophosgens mit zweiwertigen Thioalkoholen wie mit Äthylen- und Trimethylenmercaptan unter Ringschluß zu verwirklichen. Besonders leicht reagiert Thiophosgen mit Anilin und anderen primären aromatischen Basen. Schüttelt man beispielsweise eine gesättigte wäßrige Anilin-Lösung mit Thiophosgen, so entsteht mit ausgezeichneter Ausbeute Thiocarbanilid, $\text{S} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Im Anschlusse an die voranstehende Arbeit haben wir auf Phenoxy-phosphoroydichlorid und Diphenoxy-phosphoroxymonochlorid

¹⁾ Im Anschluß an diese Abhandlung sind einige Versuche mit Diphenoxy-phosphoroychlorid und Phenoxy-phosphoroydichlorid aufgenommen.

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung. ³⁾ B. 41, 1099 [1908].

gesättigte wäßrige Anilin-Lösungen einwirken lassen und hierbei die entsprechenden Anilide $OP(OC_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$ und $OP(OC_6H_5)_2(NH.C_6H_5)$ mit Leichtigkeit erhalten. Das erstere, das Phosphorsäure-phenylester-dianilid ist identisch mit dem von Michaelis und Schulze⁴⁾ auf anderem Wege erhaltenen Dianilid. In gleicher Weise reagieren die beiden substituierten „Phosphoroxychloride“ leicht mit Lösungen des Phenols in verdünnter wäßriger Natronlauge; aus beiden Chloriden erhält man hierbei das Triphenylphosphat, $OP(OC_6H_5)_3$. Bei den Versuchen mit Anilin wie auch mit alkalischen Phenol-Lösungen haben wir die Beobachtung gemacht, daß das „Monochlorid“ $OP(OC_6H_5)_2Cl$ erheblich träger reagiert als das „Dichlorid“ $OP(OC_6H_5)Cl_2$.

Unsere Versuche in dieser Reihe haben zu dem Ergebnis geführt, daß sich das Prinzip der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode mit Vorteil auf Thiophosgen, Phenoxy-phosphoroxydichlorid und Diphenoxy-phosphoroxymonochlorid übertragen läßt. Bei Versuchen mit primären und wahrscheinlich auch sekundären Basen ist ein Zusatz von Natronlauge nicht notwendig.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Thiophosgen.

Wir haben im wesentlichen nach den Angaben von P. Klason⁵⁾ gearbeitet. Entgegen den Angaben von Helfrich und Reid⁶⁾, welche ein 12-stdg. Einleiten von trockenem Chlor in Schwefelkohlenstoff für ausreichend halten, hat es bei unseren Versuchen trotz starker Sonnenbelichtung immer mehrere Tage gedauert, um die der Reaktionsgleichung $2CS_2 + 5Cl_2 = 2Cl_3C.SCl + S_2Cl_2$ entsprechende Gewichtszunahme zu erreichen. Freilich haben wir immer größere Mengen von Schwefelkohlenstoff — meist 600 bis 800 g — auf einmal verarbeitet. Helfrich und Reid erhitzen das fast ausschließlich aus Perchlor-methylmercaptan und Schwefelchlorür bestehende Gemisch, nachdem es 2 Tage gestanden hat, auf 100°, um die unterhalb dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile zu entfernen, und unterwerfen alsdann den Rückstand der Wasserdampf-Destillation. Dadurch wird das Schwefelchlorür zerlegt ($2S_2Cl_2 + 2H_2O = 2S + SO_2 + 4HCl$), und gleichzeitig destilliert das Perchlor-methylmercaptan über. Durch die sehr stürmisch eintretende Zersetzung des ersteren und die hierdurch bedingte starke Gasentwicklung (SO_2) geht ein nicht unbeträchtlicher Teil von mitgerissenem Perchlor-methylmercaptan verloren; abgesehen von diesem Verluste wird man durch seine äußerst reizend wirkenden Dämpfe außerordentlich belästigt. Um beides zu umgehen, bringen wir in einen geräumigen Filterstutzen etwa 500 ccm kaltes Wasser und in kleineren Anteilen je 50 ccm des Reaktionsgemisches aus Schwefelkohlenstoff und Chlor unter Umrühren dazu. Unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd tritt sofort Reaktion ein. Nachdem das Ganze eingetragen ist, wird das ausgeschiedene rote Öl in einem Scheidetrichter in kleinen Mengen mit viel Wasser gründlich ausgeschüttelt, getrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert, darauf nach Helfrich und Reid kurze Zeit auf einem Wasserbade erhitzt und schließlich zweimal der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nur auf diese Weise wird ein chloreschwefel-freies

4) B. 27, 2572 [1894].

5) B. 20, 2376 [1887].

6) Am. Soc. 43, 591 [1921].

Präparat erhalten, das auch bei längerer Berührung mit Wasser keinen Schwefel mehr abscheidet. Dann werden aus dem Öl alle unter 146° flüchtigen Bestandteile abdestilliert; der so erhaltene Destillationsrückstand, der der Hauptsache nach aus Perchlor-methylmercaptan besteht, ist von genügender Reinheit für die Verarbeitung auf Thiophosgen. Er betrug 60% d. Th. bezogen auf den angewandten Schwefelkohlenstoff.

Zur Reduktion zu Thiophosgen läßt man das Perchlor-methylmercaptan, wie es nach obigem Verfahren erhalten wird, in eine geräumige Retorte, in der sich in 30-proz. Salzsäure teilweise gelöstes Zinnchlorür befindet, allmählich einfließen. Das Zinnchlorür wird in geringem Überschuß d. Th. angewandt. Die hierbei auftretende Wärme genügt, um das entstandene Thiophosgen, gemengt mit noch nicht reduziertem Perchlor-methylmercaptan, nebst Salzsäure überdestillieren zu lassen. Das Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert, dann fraktioniert destilliert; reines Thiophosgen geht hierbei zwischen $73-73.5^{\circ}$ als rote Flüssigkeit über. Die höher siedenden Anteile werden von neuem der Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure unterworfen. Das erste Mal erhielten wir aus 110 g Perchlor-methylmercaptan 42 g reines Thiophosgen = 42% d. Th. Die Ausbeute wurde bei weiteren Versuchen bis auf 80% gesteigert.

Chlor-thion-ameisensäure-äthylester, $S:C(OC_2H_5)Cl$.

Klason (l. c.) hat diesen Ester in sehr geringer Menge erhalten durch Eingießen von absol. Alkohol in Thiophosgen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, und er nimmt daher an, daß der Ester durch eine Nebenreaktion entstehe, während die Hauptreaktion nach der Gleichung $CSCl_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.Cl + COS + HCl$ eintrete. Klason erwärmt das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit; diese Arbeitsweise dürfte aber der Grund der schlechten Ausbeute an Ester sein. Versetzt man nämlich das erkaltete Gemisch aus Thiophosgen und Alkohol sofort mit Eiswasser und destilliert den abgeschiedenen Ester nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, so ist die Ausbeute erheblich besser. So wurden aus 13 g Thiophosgen und 5.2 g Alkohol 6 g reiner Chlor-thion-ameisensäure-äthylester vom richtigen Sdp. 136° erhalten: 46% Ausbeute.

Diphenylthiocarbonat, $S:C(OC_6H_5)_2$.

Für die Darstellung der Phenylester der Thiokohlensäure löst man das betreffende einwertige Phenol (2 Mole) in einem kleinen Überschuß 10-proz. Natronlauge, verdünnt mit der 4-5-fachen Menge Wasser und läßt das Thiophosgen (1 Mol.) in kleinen Mengen und unter kräftigem Umschütteln allmählich zufließen. Sollte sich das Gemisch zu sehr erwärmen, so muß es gekühlt werden. Der entstandene Phenylester scheidet sich als weißer Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser alkali-frei gewaschen und meist aus Alkohol umkrystallisiert wird. Diphenylthiocarbonat wird auf diese Weise in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 106° erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Nach dem Analysenergebnis war die Substanz rein.

0.1117 g Subst.: 0.1125 g $BaSO_4$. — $C_{13}H_{10}O_2S$. Ber. S 13.91. Gef. S 13.80.

Bergreen⁷⁾ gibt für das Diphenylthiocarbonat den Schmp. 97° an, während Eckenroth und Koch⁸⁾, nach einem ähnlichen Verfahren wie wir arbeitend, ebenfalls einen Schmp. von 106° gefunden haben.

⁷⁾ B. 21, 337 [1888].

⁸⁾ B. 27, 1369 [1894].

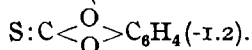
Di- β -naphthylthiocarbonat, $S:C(OC_{10}H_7)_2$ ($-\beta$).

Aus Benzol oder Aceton fast weiÙe, glänzende Blättchen; Schmp. 212⁰.

0.1012 g Sbst.: 0.072 g BaSO₄. — C₂₁H₁₄O₂S. Ber. S 9.70. Gef. S 9.82.

Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, nach dem obigen Verfahren den reinen Ester des α -Naphthols darzustellen; stets wurden amorphe, nicht einheitlich zusammengesetzte Substanzen erhalten.

Brenzcatechinthiocarbonat (Thiokohlensäure-*o*-phenylenester),



Darstellung wie die der anderen Phenylester, nur unter Anwendung von 25-proz. Natriumcarbonat-Lösung anstelle der Natronlauge. Der ausgeschiedene und mit kaltem Wasser ausgewaschene Ester muß aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert werden, um ihn in schwach rosa gefärbten Nadeln vom Schmp. 154⁰ rein zu erhalten. Ausbeute an reinem krystallisiertem Ester 25% d. Th., wenn gleichmolekulare Mengen von Brenzcatechin und Thiophosgen zur Einwirkung kommen.

0.1220 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.027 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 0.1820 g BaSO₄.
C₇H₄O₂S. Ber. C 55.20, H 2.63, S 21.05. Gef. C 54.80, H 2.48, S 21.49.

Diphenyltrithiocarbonat, $S:C(SC_6H_5)_2$.

Entsteht mit 90% Ausbeute beim Schütteln einer Lösung von Thiophenol (2 Mole) in wäÙriger Natronlauge mit Thiophosgen (1 Mol.), das nach und nach in kleineren Mengen zugesetzt wird. Feine, gelbrote Nadeln aus Alkohol, Schmp. 95⁰, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1072 g Sbst.: 0.2842 g BaSO₄. — C₁₃H₁₀S₃. Ber. S 36.64. Gef. S 36.42.

Der Ester ist identisch mit dem von Rivier⁹⁾ aus äquivalenten Mengen Chlor-dithiophenylcarbonat, $SC(SC_6H_5)_2Cl$, und festem Thiophenol-Natrium oder Thiophenol-Blei erhaltenen Derivat.

Di-*p*-tolyltrithiocarbonat, $SC(SC_6H_4.CH_3)_2$.

Mit guter Ausbeute aus einer klaren Lösung von *p*-Tolylmercaptan in verd. Natronlauge und Thiophosgen erhältlich. Aus verd. Alkohol feine, rein gelbe Nadeln vom Schmp. 115⁰, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

0.0925 g Sbst.: 0.212 g CO₂, 0.044 g H₂O. — 0.0663 g Sbst.: 0.1605 g BaSO₄.
C₁₅H₁₄S₃. Ber. C 62.10, H 4.83, S 33.05. Gef. C 62.53, H 5.34, S 33.35.

Thiocarbodihydrazid, $CS(NH.NH_2)_2$.

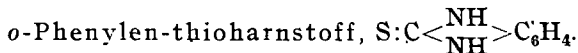
Entsteht stets beim Schütteln einer wäÙrigen Hydrazinhydrat-Lösung mit Thiophosgen, meist mit guter Ausbeute. Aus Wasser + Tierkohle glänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 168⁰, identisch mit dem Stollé-schen Dihydrazid (l. c.).

Thiocarbanilid, $SC(NH.C_6H_5)_2$.

Fällt als weißer Niederschlag aus, wenn eine gesättigte wäÙrige Lösung von Anilin (4 Mole) tropfenweise mit Thiophosgen (1 Mol.) versetzt und das Gemisch kräftig geschüttelt wird. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag liefert aus Alkohol glänzende Blättchen vom richtigen Schmp. 153—154⁰ des reinen Thiocarbanilids. Ausbeute etwa 90%.

0.1120 g Sbst.: 0.1178 g BaSO₄. — C₁₃H₁₂N₂S. Ber. S 14.03. Gef. S 14.45.

⁹⁾ Bl. [4] I, 733 [1907].

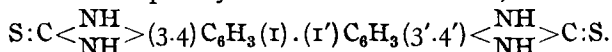


Fein zerriebenes *o*-Phenylendiamin (2 Mole) wird mit Wasser angerührt, dann mit Thiophosgen (1 Mol.) unter allmählichem Zusatz des letzteren gründlich geschüttelt. Der weiße, krystallinische, mit Wasser Cl-frei gewaschene Niederschlag krystallisiert aus siedendem Alkohol auf Zusatz von Wasser in farblosen oder schwach gelb gefärbten Blättchen, die unter Dunkelfärbung unscharf bei 295–298° schmelzen. Schon von 270° ab färbt sich die Substanz stark braun. *o*-Phenylen-thioharnstoff ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

0.1062 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0413 g H₂O. — 0.0915 g Sbst.: 0.1436 g BaSO₄.
C₇H₆N₂S. Ber. C 56.02, H 4.00, S 21.33. Gef. C 56.46, H 4.35, S 21.56.

Lellmann¹⁰⁾ hat den *o*-Phenylen-thioharnstoff durch Erhitzen von *o*-Phenylendiaminrhodanid auf 130° und Billeter und Steiner¹¹⁾ durch stärkeres Erhitzen von *o*-Phenylendiamin mit Alkohol und Thiophosgen im Rohr erhalten. Die letzteren geben dergleichen Schmp. von 298° an, den wir für unser Präparat gefunden haben.

Diphenylen-dithioharnstoff,



Das Ausgangsmaterial, das Tetraamino-diphenyl, wurde nach den Angaben von Strakosch¹²⁾ und von Brunner und Witt¹³⁾ aus Benzidin erhalten. Die freie Base fällt aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Ammoniak in silberglänzenden Blättchen aus. Die Tetraamino-diphenylbase (2 Mole) reagiert bei Gegenwart von Wasser sofort mit Thiophosgen; es scheidet sich beim Umschütteln des Gemisches eine gelbe, amorphe Substanz aus, die in Wasser und den organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, und die daher durch Ausziehen mit Wasser und Erwärmen mit Alkohol von löslichen Stoffen befreit und so rein erhalten werden kann. Schmp. 233° (scharf).

0.1037 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 0.1601 g BaSO₄.
C₁₄H₁₀N₄S₂. Ber. C 56.37, H 3.36, S 21.47. Gef. C 56.72, H 3.51, S 21.60.

Anhang.

Phenoxy-phosphoroydichlorid' und Diphenoxy-phosphor-oxymonochlorid.

Beide Chloride wurden nach den Angaben von Jacobsen¹⁴⁾ bereitet, nur wurden sie durch Destillation im luftverdünnten Raume voneinander getrennt. Bei 14 mm destilliert bei 135–138° das erstere und unter einem Druck von 11 mm das Monochlorid OP(OC₆H₅)₂Cl über. Beide „Oxyphosphorchloride“ sind wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die durch kaltes Wasser sehr langsam, durch siedendes aber leicht gespalten werden.

Phosphorsäure-phenylester-dianilid, OP(OC₆H₅)(NH.C₆H₅)₂, fällt als weißer Niederschlag aus, wenn eine klare wäßrige Anilin-Lösung mit Phenoxy-oxyphosphordichlorid geschüttelt wird; krystallisiert aus Alkohol in feinen Blättchen, Schmp. 125°, und ist identisch mit dem von Michaelis und Schulze (l. c.) dargestellten Dianilid. Ausbeute gut.

¹⁰⁾ B. 15, 2146 [1882].

¹¹⁾ B. 20, 231 [1887].

¹²⁾ B. 5, 236 [1872].

¹³⁾ B. 20, 1023 [1887].

¹⁴⁾ B. 8, 1579 [1875].

Phosphorsäure-diphenylester-monoanilid, $OP(OC_6H_5)_2(NH.C_6H_5)$.

Aus wäßriger Anilin-Lösung und Diphenoxy-phosphoroxymonochlorid; glänzende Blättchen, Schmp. 129°.

Triphenylphosphat, $OP(OC_6H_5)_3$.

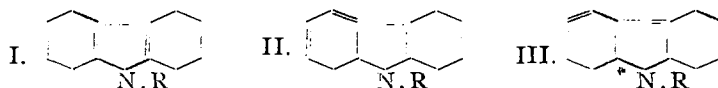
Entsteht mit fast theoretischer Ausbeute beim Schütteln einer Lösung von Phenol in verdünnter wäßriger Natronlauge mit Phenoxy-phosphoroxydichlorid. Unter den gleichen Bedingungen liefert auch das Monochlorid $OP(OC_6H_5)_2Cl$, nur etwas langsamer, das Triphenylphosphat.

Auch mit Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid, $P(OC_6H_5)_2Cl_2$, haben wir entsprechende Versuche mit Anilin, *o*-Diamin in Benzol-Lösung und mit Phenol angestellt. ohne aber hierbei zu einheitlich zusammengesetzten Stoffen gelangen zu können. Im Unterschiede zu $OP(OC_6H_5)_2Cl_2$ wird $P(OC_6H_5)_2Cl_2$ schon durch kaltes Wasser leicht und vollständig hydrolysiert.

392. Julius v. Braun und Ludwig Schörnig: Über hydrierte Carbazole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 15. August 1925.)

Die Konstitution der von dem einen von uns und H. Ritter¹⁾ durch katalytische Druck-Hydrierung mit Nickel aus *N*-Methyl und *N*-Äthylcarbazol erhaltenen Oktahydroverbindungen ist vor einiger Zeit von W. H. Perkin und S. G. P. Plant²⁾ in Zweifel gezogen worden. Wenn sich auch aus der eingehenden Untersuchung über die Hydrierung von Indol-Derivaten, die der eine von uns kürzlich mit O. Bayer ausgeführt hat³⁾, eine wichtige Stütze für die von vornherein äußerst große Wahrscheinlichkeit unserer Auffassung ergeben hat, so lag es uns doch sehr daran, noch einen bündigen Beweis dafür zu erbringen, daß die durch katalytische Hydrierung aus den Carbazolen hervorgehenden, um 8 Atome Wasserstoff reicheren Verbindungen den Pyrrol-Kern enthalten (I) und nicht, wie Perkin und Plant glauben, nach der Formel II oder III gebaut sind.



Diesen Beweis gelang es nun in recht einfacher Weise zu führen. Der Weg zu den Oktahydro-carbazolen führt, wie wir seinerzeit mit H. Ritter zeigen konnten, über die in der einen aromatischen Hälfte tetrahydrierten Verbindungen; synthetisiert man nun, ausgehend von *as*-Methyl-*p*-tolylhydrazin und Cyclohexanon das 1.2.3.4-Tetrahydro-6.9-dimethylcarbazol (IV) und auf der andern Seite aus *as*-Methyl-phenylhydrazin und *p*-Methyl-cyclohexanon das 1.2.3.4-Tetrahydro-3.9-dimethylcarbazol (V) und unterwirft jedes der Hydrierung, so entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Oktahydroprodukt (VI), dessen Struktur demnach nur die eines Pyrrol-Derivates sein und auf keinen Fall den Formeln von Perkin und Plant mit unsymmetrischer Lage der Doppelbindungen entsprechen kann.

¹⁾ B. 55, 3792 [1922].

²⁾ Soc. 125, 1903 [1924].

³⁾ B. 58, 387 [1925].