

## Die Tautomerie des Diphenylthioharnstoffs.

Von

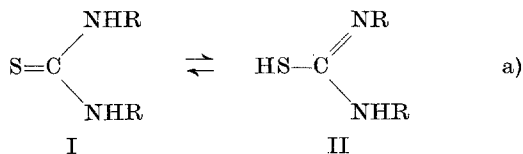
L. Koller und F. Halla.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

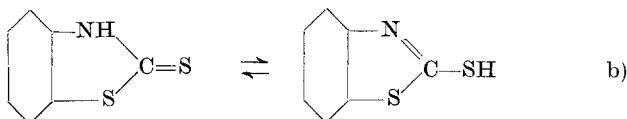
Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Diphenylthioharnstoff (im folgenden als DTH bezeichnet) und analog gebaute Substanzen sind technisch wichtige Verbindungen, da sie einerseits als Vulkanisationsbeschleuniger und andererseits auch als Sparbeizmittel ausgedehnte Verwendung finden. Die mutmaßliche Wirkungsweise, über die zahlreiche Theorien existieren<sup>1</sup>, setzt aber in fast allen Fällen das Bestehen eines tautomeren Gleichgewichtes im Sinne folgenden Überganges voraus<sup>2</sup>:



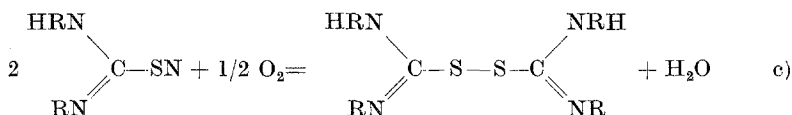
Ein Nachweis der SH-Gruppe mit den üblichen Reagenzien, Bleitetraäthyl und Trimethylwismut, fällt bei DTH negativ aus, während bei Mercaptobenzthiazol (MBT),



<sup>1</sup> Übersicht bei L. Koller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien 1948, und Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd. VII, S. 575ff.

<sup>2</sup> F. Halla und W. Schützner, J. Polymer Sci. 3, 525 (1948). In der Arbeit steht irrtümlich statt Tautomerie „Mesomerie“.

ein positives Ergebnis (Niederschlag von PbS bzw. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) beobachtet wird<sup>3</sup>. Immerhin gibt es Argumente für das Vorhandensein einer SH-Gruppe im DTH, so z. B. die Löslichkeit von ZnO in Anilin bei Gegenwart von DTH, was auf Salzbildung schließen läßt. Ferner werden gewisse Thioharnstoffabkömmlinge so oxydiert, als ob sie in der Mercaptanform vorlägen<sup>4</sup>:



Auch die Bildung von Polysulfiden, die Löslichkeit in starken Alkalien und andere chemische Eigenschaften lassen auf eine Thioenolisierung schließen.

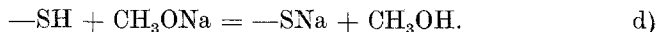
#### Experimenteller Nachweis der Thioenolform.

a) *Potentiometrische Titration* sollte im Falle der Existenz einer Hydro-sulfidgruppe (—SH) deren schwach saure Eigenschaften aufzeigen. Versuche, DTH in Lösung von Äthanol und Aceton mit alkoholischer KOH zu titrieren, blieben ergebnislos. Es zeigte sich kein charakteristischer Potential-sprung. Bei Verwendung von Pyridin als basischem Lösungsmittel, in dem eventuell stärkere Dissoziation zu erwarten wäre, war ebenfalls kein Neutralisationspunkt erkennbar. Durchgeführte Parallelproben mit MBT zeigten das gleiche negative Ergebnis (Abb. 1).

Dies führt zu dem Schluß, daß die Verschleierung des Potential-sprunges bei der Neutralisation entweder durch Hydrolyse verursacht ist oder daß überhaupt keine —SH-Gruppe vorliegt. Da die gleiche Erscheinung auch bei MBT auftrat, erschien die erste Annahme wahrscheinlicher.

Die Lösung einer analogen Titrationsaufgabe unter umgekehrten Verhältnissen war bereits *Blumrich* geglückt<sup>5</sup>. Darnach werden schwache Stickstoffbasen in Lösung wasserfreier niedriger Karbonsäuren (z. B. Eisessig) durch potentiometrische Titration mit einer Lösung trockener Chlorsäure in Eisessig bestimmt. Während jedoch bei der Neutralisation von Stickstoffbasen Ammoniumverbindungen entstehen, reagieren die Säuren mit Alkalihydroxyden unter Bildung von Wasser, wodurch wieder Hydrolyse hervorgerufen werden kann.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde die Titration unter Verwendung einer Glaselektrode nicht mit Alkalihydroxyden, sondern mit einer 0,1 n Lösung von Natriummethylat in Pyridin vorgenommen. Die Reaktion erfolgt dann nach



<sup>3</sup> *H. Gilman* und *J. F. Nelson*, Chem. Zbl. 1937 II, 4030.

<sup>4</sup> *Waldmann*, private Mitteilung, 1948.

<sup>5</sup> *Blumrich*, Angew. Chem. 54, 374 (1941).

Die als Bezugelektrode übliche Kalomelektrode kann hier nicht verwendet werden, da sonst durch Diffusion Wasser in das System eindringen könnte. Als brauchbar erwies sich eine Elektrode von  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ges. in trockenem Pyridin. Sehr zweckmäßig erwies sich ein Zusatz von  $\text{NaJ}$  zu der zu titrierenden Lösung bis zur Sättigung, um die Leitfähigkeit zu vergrößern, was die Messungen wesentlich erleichtert.

Die so erhaltenen Kurven sind für die Neutralisation einer schwachen Säure charakteristisch (Abb. 2).

Das Ergebnis der Titration führt zu dem Schluß, daß DTH befähigt ist, als schwache Säure zu reagieren. Nicht zu entscheiden ist die Frage, ob die Umlagerung zur Thioenolform II erst durch den Einfluß des

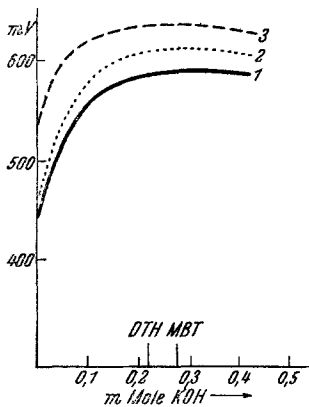


Abb. 1. Titration in Pyridin mit alkoholischer KOH.

- 1 ... DTH
- 2 ... MBT
- 3 ... Blindprobe
- DTH vorgelegte Menge DTH
- MBT vorgelegte Menge MBT

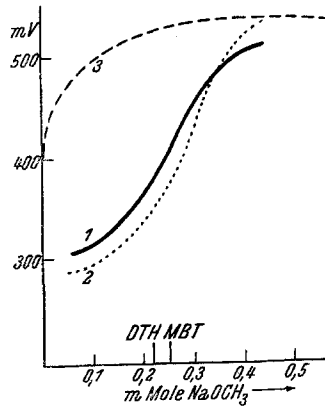


Abb. 2. Titration in Pyridin mit  $\text{NaOCH}_3$ .

- 1 ... DTH
- 2 ... MBT
- 3 ... Blindprobe (Pyridin +  $\text{NaJ}$ )
- DTH vorgelegte Menge DTH
- MBT vorgelegte Menge MBT

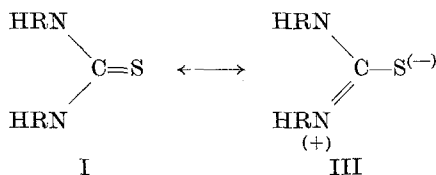
Alkali erfolgt, oder ob das Gleichgewicht a) bereits in der Lösung besteht und während der Titration nur weiter zur Seite des Thioenols verschoben wird. Für die erstere Annahme spräche die seit langem bekannte Tatsache, daß sich DTH in einem großen Überschuß wäßriger Alkalien löst<sup>6</sup>. Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten konnte durch die folgenden Untersuchungen getroffen werden.

b) *Raman-Spektrum*. Thioharnstoff und seine sämtlichen Methyl-derivate zeigen in kristallisiertem Zustand keine Spur einer Frequenz, die den Schwingungen der Gruppe  $-\text{SH}$  zugeordnet werden könnte. Eine Tautomerie in diesem Zustand ist daher mit Sicherheit auszuschließen<sup>7</sup>. Auffallend sind nur abnormale  $\text{NH}$ -Frequenzen, auf deren

<sup>6</sup> Hegershoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 8, 3650 (1899).

<sup>7</sup> Kohlrausch und Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 229 (1939).

Bedeutung noch später eingegangen werden soll. Neuere Arbeiten zeigen, daß auch DTH in festem Zustand nicht tautomer vorliegt<sup>8</sup>. Die NH-Frequenzen sind jedoch hier noch deutlicher erniedrigt und nähern sich den Frequenzen des vierbindigen Stickstoffs. Daraus ergibt sich, daß für Thioharnstoff und seine N-substituierten Derivate ein mesomeres Gleichgewicht gemäß



besteht<sup>7</sup>. Das Raman-Spektrum des in Pyridin gelösten DTH im Vergleich mit dem Spektrum seiner Kristalle zeigt Abb. 3<sup>9</sup>.

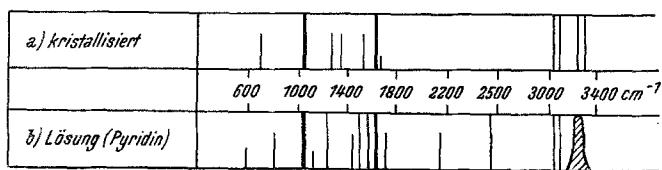
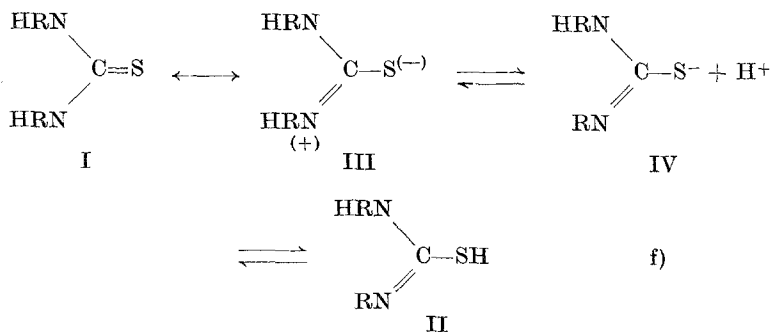


Abb. 3. Raman-Spektrum von Diphenylthioharnstoff.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Spektren liegt vor allem im Neuauftreten der Linien bei zirka 1650 und zirka 2560  $\text{cm}^{-1}$ , von denen die erstere mit großer Wahrscheinlichkeit der C=N-Bindung zugeordnet werden kann, während letztere mit Sicherheit der Schwingung  $\nu$  SH zugehört. Unter Berücksichtigung von e erscheint somit das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichtes in Lösung von Pyridin nach folgendem Schema gesichert:



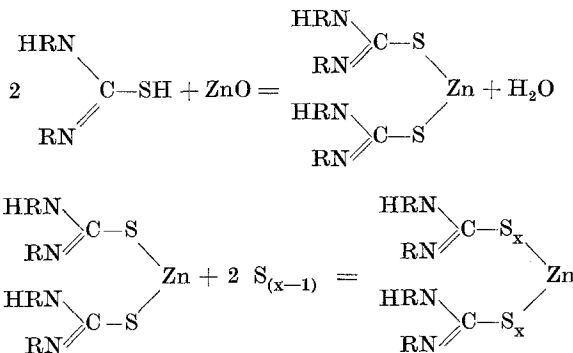
<sup>8</sup> Kohlrausch, private Mitteilung, 1949.

<sup>9</sup> Einzelheiten des Spektrums werden in einer späteren Arbeit gemeinsam mit weiteren Ergebnissen bei anderen Derivaten mitgeteilt.

In Analogie zur Mesomerie der Ketone sei hier die Berechnung des ionischen Anteiles aus den Dipolmomenten erwähnt<sup>10</sup>, obwohl die Nachbarschaft des Stickstoffatoms die strenge Gültigkeit dieser Berechnungsweise beeinträchtigt. Der Wert des Dipolmomentes von DTH beträgt  $4,85 \cdot 10^{-18}$  elst. E. cm und wird einerseits durch die ionische Polarisation und andererseits durch die Dipolmomente der Anilinreste bestimmt. Zieht man letztere vektoriell vom Gesamtmoment ab, so erhalten wir den auf die Polarisation entfallenden Anteil:  $(4,85 - 2 \cdot 1,53 \cdot \cos 60^\circ) \cdot 10^{-18} = 3,32 \cdot 10^{-18}$  elst. E. cm. Theoretisch wäre jedoch zu erwarten (C—S in  $\text{CS}_2 = 1,54 \text{ \AA}$ )  $4,8 \cdot 10^{-10}$  elst. E.  $\cdot 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 7,4 \cdot 10^{-18}$  elst. E. cm. Daraus ergibt sich ein Anteil von  $100 \cdot 3,32/7,4 = 45\%$  der ionischen Form bei der Mesomerie von DTH gegenüber  $47\%$  bei den substituierten Ketonen.

#### Nachweis der Bildung von Polysulfiden.

c) *Lichtabsorptionsmessungen.* Die Theorie der Vulkanisationsbeschleunigung von *Bedford* und *Scott*<sup>11</sup> setzt beim DTH die Bildung von Salzen und Polysulfiden voraus:



Diese Reaktionsfolge ist jedoch rein hypothetisch, da weder Salze noch Polysulfide bis heute gefaßt werden konnten. Es wurde jedoch versucht, auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen die Bildung solcher Polysulfide in Lösung nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von DTH in Äthanol, Aceton, Pyridin und Anilin mit reinem, aus Toluol umkristallisierten, rhombischen Schwefel bei  $20^\circ \text{ C}$  gesättigt. Die Durchlässigkeitskurven dieser Lösungen wurden mit denen von Lösungen des Schwefels in den betreffenden reinen Lösungsmitteln verglichen. Diese Kurven erwiesen sich als paarweise identisch, eine Polysulfidbildung hatte also unter diesen Umständen

<sup>10</sup> *Pauling*, The nature of the chemical bond, S. 75, 197. Ithaca. 1945.

<sup>11</sup> *Bedford* und *Scott*, Ind. Engng. Chem. **13**, 1034 (1921).

nicht stattgefunden. Dieses Bild ändert sich aber sofort in Gegenwart von Metalloxyden.

1. Lösungen in Äthanol. Gegenwart von CaO, MgO und ZnO ändern die Durchlässigkeitskurven von Lösungen, die mit S gesättigt sind, auch bei Gegenwart von DTH nicht, Polysulfidbildung ist daher ausgeschlossen. Zusatz von KOH erzeugt starke Farbvertiefung, die aber wegen der Entstehung von  $K_2S_x$  zu erwarten war. Um den Einfluß von anwesendem DTH zu bestimmen, wurden steigende Mengen von DTH zu Lösungen gegeben, die eine gleichbleibende Menge KOH (0,1 n) enthielten und mit S gesättigt wurden. Die Sättigung mußte bei Luftabschluß erfolgen, da sonst das Ergebnis durch verschiedene Oxydations-

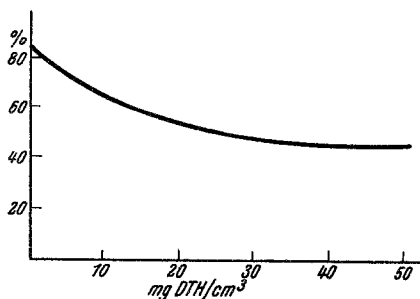


Abb. 4.

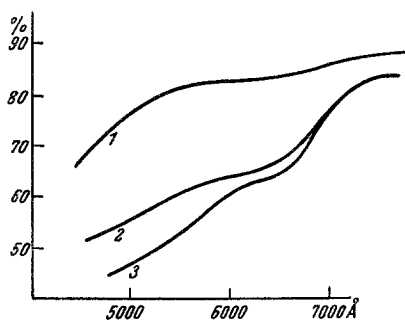


Abb. 5.

produkte gestört worden wäre. Der zur Sättigung bestimmte Schwefel befand sich als Bodenkörper in der Küvette, deren aufgeschliffener Glasdeckel sorgfältig mit Kollodium abgedichtet wurde. Mit steigender DTH-Konzentration stieg auch die des Schwefels (der Polysulfide), und zwar so lange, bis 23 mg DTH = 0,1 m Mole/ccm erreicht war, was der Neutralisierung der angewendeten 0,1 n KOH entsprach (DTH = 228).

Bei Erhöhung der DTH-Konzentration über diesen Punkt hinaus ergab sich keine weitere Erhöhung der Absorption. Diese aber tritt sofort ein, wenn zu 0,2 n KOH und dementsprechend 46 mg DTH übergegangen wurde. Abb. 4 gibt die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der DTH-Konzentration für eine Lösung von 0,1 n KOH in Äthanol und eine Wellenlänge von 5000 Å.

2. In Aceton wird keine Erhöhung der Löslichkeit des Schwefels bei Zusatz von Metalloxyden bemerkt.

3. In Pyridin ergibt sich ein merklicher Anstieg der S-Konzentration bei gleichzeitiger Gegenwart von DTH und Metalloxyden. Um die Absorption auf ein verfolgbares Ausmaß zu bringen, wurde die Pyridinlösung mit Benzol im Verhältnis 1:1 verdünnt. In Benzol konnte, so

wie in Aceton, kein Effekt beobachtet werden. Folgende Versuche wurden vorgenommen:

a) Die Durchlässigkeitskurve einer bei 20° C gesättigten Lösung von Schwefel in Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde ermittelt (Abb. 5/1).

b) Eine Lösung von 10 mg DTH/ccm in Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde durch 3 Tage bei 20° C mit ZnO in Berührung gelassen, während dieser Zeit wieder-

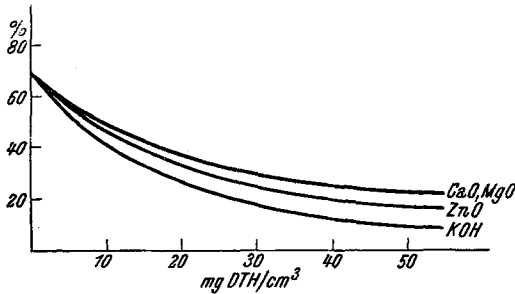


Abb. 6.

holt geschüttelt, dann abfiltriert, hierauf bei 20° C mit Schwefel gesättigt und photometriert (Abb. 5/2).

c) Zu der unter b beschriebenen Lösung wurden weitere 10 mg DTH hinzugefügt und mit Schwefel gesättigt. Die unveränderte Durchlässigkeit zeigte, daß sich kein weiterer Schwefel gelöst hatte.

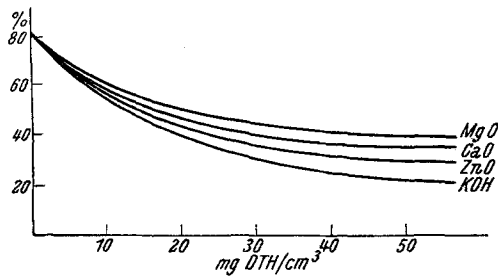


Abb. 7.

d) Eine Lösung von ZnO, wie die unter b beschriebene, aber mit 20 mg DTH/ccm, wurde mit S bei 20° C gesättigt. Verglichen mit b war der S-Gehalt gestiegen.

e) Erhöhung der Konzentration auf 40 mg DTH/ccm unter sonst gleichbleibenden Bedingungen ergab eine weitere Steigerung der S-Konzentration.

f) Wie b, jedoch 60 mg DTH/ccm: Erhöhung der S-Konzentration (Abb. 5/3).

g) Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde 3 Tage bei 20° C über ZnO belassen und oftmals geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde mit S gesättigt. Gegenüber a (ges. Lösg. von S in Pyridin-Benzol 1 : 1) war das photometrische Ergebnis unverändert.

Um eventuelle Färbungen durch Nebenreaktionen auszuschließen, wurden die betreffenden Stammlösungen ebenfalls auf ihre Lichtdurchlässigkeit

untersucht, jedoch während der ganzen Versuchsdauer keinerlei Einfluß festgestellt. Die Versuche mit MgO und CaO verliefen analog, der Unterschied war nur quantitativ. Die Versuche mit KOH mußten unter Luftabschluß vorgenommen werden. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Die Resultate sind in Abb. 6 zusammengefaßt.

4. Alle vorbeschriebenen Versuche wurden mit Anilin als Lösungsmittel wiederholt. Wie erwartet, ergaben sich die gleichen Erscheinungen wie in Pyridin. Das frisch destillierte Anilin wurde mit Benzol 1 : 1 verdünnt und behielt so während der gesamten Versuchsdauer seine wasserhelle Farbe, wie ein Blindversuch zeigte. Ein Unterschied gegenüber Pyridin ergab sich insoferne, als im Falle des Anilins das MgO etwas weniger wirksam war als das CaO. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengestellt.

### Zusammenfassung.

Untersucht wurde die Möglichkeit einer Tautomerie sowie die Bildung von Polysulfiden von Diphenylthioharnstoff. Die Ergebnisse sind:

1. DTH bildet in Lösung von Pyridin ein tautomeres Gleichgewicht aus und ist befähigt, als schwache Säure zu reagieren.

2. DTH bildet Polysulfide mit gelöstem Schwefel nur dann, wenn er als Salz vorliegt.

3. Diese Salze bilden sich nur in basischen Lösungsmitteln (Anilin, Pyridin) oder wenn der basische Partner (Oxyd, Hydroxyd) in dem betreffenden Medium löslich ist (z. B. KOH in Äthanol)<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> Löslichkeit von ZnO in Anilin-DTH-Lösung: *Bedford und Winkelmann*, Ind. Engng. Chem. **13**, 32 (1921).