

Aus dem Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität
in Ljubljana (Jugoslawien)

p-Chlorbenzoylisothiocyanat als Reagens zur Charakterisierung von primären und sekundären Aminen

Von
M. TIŠLER

(Eingegangen am 29. August 1958)

Zur Charakterisierung von Aminen wird in Fachbüchern^{4,7,8,14,15} usw. eine Anzahl verschiedener Reagentien empfohlen. Davon bilden eine gebräuchliche Gruppe verschiedene Isocyanate und Isothiocyanate, die mit Aminen unter Bildung von substituierten Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen reagieren. Von den Isothiocyanaten wird viel das Phenylisothiocyanat verwendet, obwohl im allgemeinen die Kondensation mit m- und p-Nitroanilinen sowie mit di-ortho-substituierten Anilinen schwer verläuft oder sogar ausfällt⁵. Ferner hat man auch beobachtet, daß mit manchen aliphatischen Aminen Kondensationsprodukte entstehen, die wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte schwer isolierbar und schwer kristallisierbar sind⁹. Deswegen sind verschiedene substituierte Isothiocyanate empfohlen worden, wie α -Naphthyl-¹², β -Naphthyl-², 4-Diphenylisothiocyanat^{1,2}, weniger wird aber auch von folgenden Isothiocyanaten Gebrauch gemacht: o-Tolyl-^{5,9}, p-Chlorphenyl-², p-Bromphenyl-¹⁰, m-Nitrophenyl-¹¹ und p-Methoxyphenylisothiocyanat³, jedoch ist ihre Verwendung meistens nur auf aromatische Amine beschränkt.

Von Aroylisothiocyanaten wurde bisher nur m-Nitrobenzoylisothiocyanat empfohlen¹³, jedoch nur zur Charakterisierung von aromatischen Aminen. Wir zogen daher andere Aroylisothiocyanate, die zur Charakterisierung von Aminen geeignet schienen, in Betracht. Es wurde zuerst Benzoylisothiocyanat geprüft, jedoch hat sich besser p-Chlorbenzoylisothiocyanat, p-Cl-C₆H₄-COSCN, erwiesen, da dieses Reagens gut haltbar ist und auch mit aliphatischen Aminen eine Reihe von kristallisierbaren Derivaten liefert. Außerdem verläuft die Reaktion mit primären und sekundären Aminen in fast quantitativer Ausbeute schon in der Kälte, die Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist fast ausgeschlossen und die erhaltenen Derivate können schnell und leicht analysenrein durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren erhalten werden.

Experimentelles

Herstellung des Reagenses. Die Bereitung des Reagenses erfolgte gemäß HOGGARTH⁶ aus p-Chlorbenzoylchlorid (73 g) und trockenem Bleirhodanid (146 g) im wasserfreien Benzol (275 ml) nach 2stündigem Erhitzen am Rückflußkühler, Filtrieren,

Tabelle

Verwendetes Amin	Fp (°C) der substit. p-Chlorbenzoylthioharnstoffe	Brutto-Formel	Stickstoffgehalt	
			Ber. %	Gef. %
Äthylamin	125	C ₁₀ H ₁₁ ON ₂ SCI	11,54	11,49
n-Propylamin	95 a)	C ₁₁ H ₁₃ ON ₂ SCI	10,91	11,10
iso-Propylamin	121 a)	C ₁₁ H ₁₃ ON ₂ SCI	10,91	10,98
n-Butylamin	78 a)	C ₁₂ H ₁₅ ON ₂ SCI	10,35	10,49
n-Amylamin	80 a)	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ SCI	9,84	10,01
iso-Amylamin	95 a)	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ SCI	9,84	9,88
n-Hexylamin	57 a)	C ₁₄ H ₁₉ ON ₂ SCI	9,38	9,62
n-Dodecylamin	71	C ₂₆ H ₃₁ ON ₂ SCI	7,32	7,55
n-Pentadecylamin	73	C ₂₃ H ₃₇ ON ₂ SCI	6,59	6,68
n-Heptadecylamin	80	C ₂₅ H ₄₁ ON ₂ SCI	6,18	6,36
Diäthylamin	153	C ₁₂ H ₁₅ ON ₂ SCI	10,35	10,43
Anilin	143	C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ SCI	9,64	9,74
o-Toluidin	133	C ₁₅ H ₁₃ ON ₂ SCI	9,19	9,25
m-Toluidin	153	C ₁₅ H ₁₃ ON ₂ SCI	9,19	9,16
p-Toluidin	163	C ₁₅ H ₁₃ ON ₂ SCI	9,19	9,22
o-Anisidin	147	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₂ SCI	8,73	8,75
m-Anisidin	134	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₂ SCI	8,73	8,66
p-Anisidin	146	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₂ SCI	8,73	8,75
2,3-Dimethylanilin	153	C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ SCI	8,79	8,82
2,4-Dimethylanilin	136	C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ SCI	8,79	8,77
2,5-Dimethylanilin	184	C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ SCI	8,79	8,76
2,6-Dimethylanilin	166 a)	C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ SCI	8,79	8,92
3,4-Dimethylanilin	170	C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ SCI	8,79	9,00
p-Phenetidin	159	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N ₂ SCI	8,37	8,44
o-Chloranilin	174	C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ SCI ₂	8,61	8,76
m-Chloranilin	158	C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ SCI ₂	8,61	8,46
p-Chloranilin	186	C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ SCI ₂	8,61	8,89
o-Nitroanilin	182	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₃ SCI	12,51	12,66
m-Nitroanilin	183	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₃ SCI	12,51	12,28
p-Nitroanilin	212—3	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₃ SCI	12,51	12,46
o-Aminobenzoesäure	275—7	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N ₂ SCI	8,37	8,19
m-Aminobenzoesäure	231—3	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N ₂ SCI	8,37	8,44
p-Aminobenzoesäure	255—6	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N ₂ SCI	8,37	8,46
o-Aminophenol	217	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₂ SCI	9,14	9,33
m-Aminophenol	222—3	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₂ SCI	9,14	9,33
5-Nitro-2-aminotoluol	189	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₃ SCI	12,01	12,08
3-Nitro-4-aminotoluol	177	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₃ SCI	12,01	12,10
2-Nitro-4-aminotoluol	208—9	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₃ SCI	12,01	11,98
4-Chlor-2-nitroanilin	156	C ₁₄ H ₉ O ₃ N ₃ SCI ₂	11,35	11,17
1-Naphthylamin	183	C ₁₈ H ₁₃ ON ₂ SCI	8,22	8,19

a) aus wäßrigem Äthylalkohol umkristallisiert.

Tabelle (Fortsetzung)

Verwendetes Amin	Fp (°C) der substit. p-Chlorbenzoylthioharnstoffe	Brutto-Formel	Stickstoffgehalt	
			Ber. %	Gef. %
2-Naphthylamin	207—8	C ₁₈ H ₁₃ ON ₂ SCI	8,22	8,28
o-Phenylendiamin	198 b)	C ₁₄ H ₁₂ ON ₃ SCI	13,74	13,61
m-Phenylendiamin	191 b)	C ₁₄ H ₁₃ ON ₃ SCI	13,74	13,71
p-Phenylendiamin	229—30 b)	C ₁₄ H ₁₂ ON ₃ SCI	13,74	13,87
Benzylamin	119 a)	C ₁₅ H ₁₃ ON ₂ SCI	9,19	9,49
Cyclohexylamin	129 a)	C ₁₄ H ₁₇ ON ₂ SCI	9,47	9,67
Diphenylamin	157	C ₂₀ H ₁₅ ON ₂ SCI	7,64	7,71
Morpholin	148 a)	C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N ₂ SCI	9,84	9,74
Piperidin	142 a)	C ₁₃ H ₁₅ ON ₂ SCI	9,91	10,08
2-Aminopyridin	153 a)	C ₁₃ H ₁₀ ON ₃ SCI	14,40	14,43

b) liegt als Monoderivat vor.

Abdestillieren des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des Rückstandes bei 130—3° C/2 mm Hg. Ausbeute: 65 g (78,7%).

Die verwendeten Amine waren käufliche Präparate und wurden ohne weitere Reinigung gebraucht.

Umsetzung von p-Chlorbenzoylisothiocyanat mit primären und sekundären Aminen

Zu einer Lösung von 0,001 Mol des entsprechendenamins in 10 bis 15 ml Äther setzt man 0,001 Mol (0,2 g) p-Chlorbenzoylisothiocyanat, gelöst in 5 ml Äther, wobei fast in allen Fällen der entstandene substituierte p-Chlorbenzoylthioharnstoff sofort ausfällt. Beim Ausbleiben der Ausscheidung des Derivates kann diese durch kurzes Refluktieren erzielt werden. Bei Aminen, die in Äther weniger löslich sind, wird entweder mehr Äther zur Lösung benutzt, oder Dioxan-Äther als Lösungsmittel verwendet (z. B. bei m-Aminobenzoessäure).

Die Derivate einiger aliphatischer Amine sind in Äther gut löslich und in diesem Falle ist es vorteilhaft, das Lösungsmittel abdampfen zu lassen. Folgende Amine reagieren erst nach einiger Zeit: o-, m- und p-Nitroanilin, o-Aminobenzoessäure, Diphenylamin, 5-Nitro-2-aminotoluol, 3-Nitro-4-aminotoluol und 4-Chlor-2-nitroanilin. Die Reaktion bleibt aus bei 2,4-Dinitroanilin und Tribromanilin, bei Pyrrolidin, Pyrrolidon und n-Dibutylamin haben wir nur ölige Kondensationsprodukte erhalten.

Zum Umkristallisieren der Derivate wird Äthylalkohol verwendet (Ausnahmen sind aus der Tabelle ersichtlich). In der Tabelle sind die Zusammensetzungen und die Schmelzpunkte der substituierten p-Chlorbenzoylthioharnstoffe zusammengestellt. Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Koflerschen Heizmikroskops bestimmt.

Die Schmelzpunkte der p-Chlorbenzoylthioharnstoffe liegen in einem weiten Bereich und auch bei aliphatischen Aminen sind die Schmelzpunkte der Derivate zu ihrer Charakterisierung günstig. Auch bei isomeren Verbindungen liegen hinreichend große Unterschiede in den Schmelzpunkten vor (z. B. n-Propyl- und iso-Propylamin, n-Amyl- und iso-Amylamin, die isomeren Toluidine, Dimethylaniline, Chloraniline, usw.), Ausnahmen sind nur o- und p-Anisidin und o- und m-Nitroanilin.

Der sehr wünschenswerte Vergleich weiterer höherer und isomerer aliphatischen Amine konnte von uns leider nicht durchgeführt werden, da uns die entsprechenden Substanzen nicht zur Verfügung standen.

Literatur

- ¹ BREWSTER, R. Q., u. A. M. HORNER: *Trans. Kansas Acad. Sci.* **40**, 101 (1937). — ² BROWN, E. L., u. N. CAMPBELL: *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1699; vgl. diese Z. **125**, 62 (1943). — ³ CAMPBELL, K. N., B. K. CAMPBELL u. S. J. PATELSKI: *Proc. Indiana Acad. Sci.* **53**, 119 (1943). — ⁴ CHERONIS, N. D., u. J. B. ENTRIKIN: *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, Interscience Publ., New York 1957. — ⁵ GOEBRING, M. F., u. M. E. POTTEBAUM: *Amer. J. Pharmacy Sci. Support. publ. Health* **106**, 344 (1934). — ⁶ HOGGARTH, E.: *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1160. — ⁷ HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. II.: *Analytische Methoden*, Stuttgart: Thieme 1953. — ⁸ *Organic Reagents for Organic Analysis*, Hopkin & Williams Ltd., 1950. — ⁹ OTTERBACHER, T., u. F. C. WHITMORE: *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1909 (1929); vgl. diese Z. **125**, 63 (1943). — ¹⁰ SAH, P. P. T., S. H. CHIANG u. H. H. LEI: *J. Chin. chem. Soc.* **2**, 225 (1934). — ¹¹ SAH, P. P. T., u. H. H. LEI: *J. Chin. chem. Soc.* **2**, 153 (1934); vgl. diese Z. **105**, 306 (1936). — ¹² SUTER, C. M., u. E. W. MOFFETT: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2497 (1933); vgl. diese Z. **125**, 63 (1943). — ¹³ TUNG, W. L., C. HENG KAO, C. HSI KAO u. P. P. T. SAH: *Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A* **3**, 285 (1935). — ¹⁴ VEIBEL, S.: *Identification des substances organiques*. Paris: Masson & Cie 1957. — ¹⁵ WILD, F.: *Characterisation of Organic Compounds*, Cambridge University Press 1948.

Doz. Dr. Ing. M. TISLER, Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität, Ljubljana, Murnikova 6 (Jugoslawien)

J. R. Geigy AG, Grenzach/Baden

Ein Verfahren zur Bestimmung des Bedarfes an Nitriermittel organischer Verbindungen für analytische Zwecke

Von

GEORG HALFTER

(Eingegangen am 24. September 1958)

Zur Kontrolle des Endpunktes bei Nitrierungen wird seit langer Zeit das Nitrometer nach LUNGE verwendet. Dieses Gerät gestattet in den meisten Fällen den Endpunkt einer Nitrierung zu bestimmen, verlangt