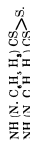
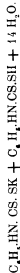


Када су Хамилтон и Калвер описали дејство амониака и амонија на сулпор-угљеник, у алкохолном раствору, на температури, добили су неко ново једињење, које они означају као *бензиламонидијазидијаридур*<sup>1)</sup>.



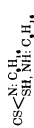
Они узеше даће, да је то једињење азисулхидрид фенилмонијум-дитиокарбаматне киселине. Видљиво додиже, да су помисли аутори погрешно одређали састав тог једињења.

Ратје је, кувајући тијокарбонилна у алкохолном раствору калијум-хидрата, добио неку киселу со фенилдитиокарбаматне киселине, којој је, према својим анализама, овај састав  $\text{AlO}^{1)}$ :



Ову реакцију требало би, по мом мишљењу, тачније прочитати.

Први ароматичан дитиокарбамат нагргали су пре кратког времена *Бамберг* и *Лендфелд*, а тај је декарбиоксиамоний дитиокарбамат<sup>2)</sup>:



Осим тога помисли су и естери (уретани) ароматичних киселина. Њихову синтезу показао је први

<sup>1)</sup> *Annalen der Chemie* 116, 142.

<sup>2)</sup> *Annalen der Chemie* 184, 231, 243.

<sup>3)</sup> *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* XXII 1131.

## КРАЉЕВСКА СРПСКА АКАДЕМИЈА

ГЛАС

XXVII.

### О АРОМАТИЧНИХ ДИТИОКАРБАМАТИМА.

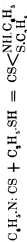
Г. М. ДОЛАНГЛА

Одштампано у списаној описици Академије 4. Новембра 1890.

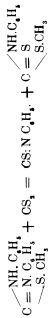
У ВЕСТРАДУ

У првому издању укупног издања 1000

*Хобман*, спајајући ароматична саовеска уља са меркаптанима<sup>1)</sup>:



а за тим *Вил*, пројаву угљоводоничног деривате тијура са сулпор-угљеником<sup>2)</sup>:



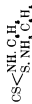
То су постојећи радони о дериватима дитиокарбаматне киселине. *Дерје* и *Хобман*, као што видљиво карактерисали су потпуно та једињења, називају ина<sup>3)</sup>: у ароматичној групи тач, та су једињења само од чести проучена. Ја сам предузео овај рад у тој цели, да ту празнину попуни, да проучим ароматичне деривате дитиокарбаматне киселине, и држам да сам то, бар у неколико, и постигao.

Стоји ваљат, да се ароматични амини не једине са сулпор-угљеником, и по томе непосредно добијене ароматичних дитиокарбамата немогуће је. Да би у опште нени дитиокарбамат постојао, пунио је да се остави диоје: да се из амониака, или амина, образује с једне стране *аммо*, а с друге амонийум-група. Амониака и амини заснованих угљоводоника, као јавне базе, имају склоност да образују и једну и другу од тих *аммо* група, и то нам тумачи даки

<sup>1)</sup> *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* II 130.

<sup>2)</sup> *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* XV 312.

поставка дитиокарбамата маслог ниса. Али ароматични амини, као слабе базе, не могу да засновају амонита улова. Они могу истина лако да образују амондо-групу, што нам многобројни примери трава, али је код њих образоване амонийум-групе јавно отекано, због слабог балансовог карактера њиховог. Што дакле и пр. амини и сулпор-угљеник не могу да се једине у одговарајући дитиокарбамат:

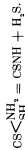


долани оуда, што је фенилмонијум-група слаба база, те с тога, не може то место заузети. Са тог гледишта, поставка тих једињења може се потпуно одбити, ако ушисмо, да на сулпор-угљеник долазе ароматични амини поред, маслог хидрата, базисног. У том случају ароматични амини образовали би *аммо*-групу, а базисни хидрат стигне кисело карактеру тог једињења, а тако му је поставка могућа. Ово очекивањем оправдало је само потпуно, јер код нених ароматичних амина нени базисни хидрат није сулхидрат у исти мах на сулпор-угљеник долазећу. Истакнуто реакција и на обичној температури, а допридује се по овим једињењима:



где  $\text{NH}_4\text{R}$  претставља нени ароматични амин,  $\text{MOH}$  базисни хидрат, а  $\text{MSH}$  базисни сулхидрат.

а од чести у тијокарбамат киселину у сулпор-водони.



Покато је даље, да осим соли дитиокарбаматне киселине, постоје и нени естери — дитиоуретани.

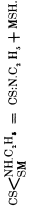
За тим је *А. Н. Хобман* показао, да се и азисени угљоводонични амини исто тако према сулпор-угљенику поимају, као и амониака. Грдели одговарајуће угљоводоничне дитиокарбамате<sup>1)</sup>:



Па ни угљоводоничне дитиокарбаматне киселине нису постојали тела: и оне се распаду на подован начин у своја два саставна, у сулпор-угљеник и угљоводонични амин:



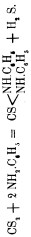
*Хобман* је, у том мањом раду своом, показао и ту значај особину мањаних угљоводоничних дитиокарбамата, да при грејању прелазе у савесна дитиоја:



Још пре тога био је описано *Ховман*, да се ароматични амини другојаче поимају према сулпор-

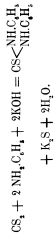
<sup>1)</sup> *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft* I 33 i 178.

угљенику, во што беше случај код амониака и амина азисених угљоводоника. Тако сад, је амини и сулпор-угљеник у алкохолном раствору кучи, није дошло до амонита дитиокарбамат као што би се прва грелина реакција могло очекивати, мах се при томе ослобађа сулпор-водони, а постаје тијокарбамат<sup>1)</sup>:



Савма нама добро је познато, колико је та реакција корисно посматрала да добијене мањих ароматичних тијокарбамата.

Дошјеје показао *Вил*, да калијум-хидрат убрава амонита реакцију намоу сулпор-угљеника и ароматичног амина<sup>2)</sup>. Он је држао, да при томе калијум-хидрат прсто појавује амонитане елементи сулпор-водоника и реакцију једињења.

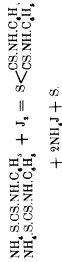


и то једињење беше оштре привлачно. Видљиво мало чак, да улога калијум-хидрата, при тој реакцији, није тако проста, као што је у тој јединој претпоставци. То једино, науку само првом реакцијом те реакције, али она прелазу у своју ствар кроз две фазе.

<sup>1)</sup> *Annalen der Chemie* 76, 112 (по *Beimann*).

<sup>2)</sup> *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* VI 367.

који за тим, под ѧким утицајем јода, прелази по познатој реакцији у сенил-сенеула. Но неки овакви део амонјум-фенилдитијокрбамата прелази при томе у сенилдитијокрбаматинске киселине:



То једињење добио сам овако: Амонјум-сенилдитијокрбамат прело сам ошехом воде и алкохола (ранје загреане) и томе сам додавао јода, док га није било у вишку. Реакциону ошечу дестиласо сам у струји водене паре, и при томе је дестиласо прво сенил-угљеник, а за тим сенил-сенеула. После тога остаје у дестилационој бочи раствор, који садржи јодоводичну со триенил-гуанидина и талог, који се састоји од сумпора и горњег сенилдитијокрбамата. Тај талог претварао сам прво на алкохол, а за тим на бензола, те сам сенилдитијокрбамат одвоио од сумпора.

Сенилдитијокрбаматинске киселине кристалише у жутом сјајном таласи иглицама; раствара се лако у бензолу, а знатно мање у алкохолу и чистиој етерној киселини; топи се на 136—138°, не мења се у киселинама, а калцијум-хидрат претвара га у тијокрбамата. Анализа тог једињења тврде му састав:

Опт:	
C <sub>1</sub> = 169	= 55.36%
H <sub>1</sub> = 12	= 3.95%
N <sub>1</sub> = 38	= 9.21%
S <sub>1</sub> = 96	= 31.58%

4. Илал-фенилдитијокрбамат.



Кад алкохолном раствору сенил-угљеника и анилина додамо амонјумов раствор нил-сенеула, одваја се ово једињење лако. У жути сјајни кристалини таласица. У води се не раствара, а у алкохолу се раствара са врло жутом бојом и на тог раствора може да кристалише; раствара се у воденом раствору калцијум-хидрата, а киселине га не раствара. Таласица таласица је највише лика у овој соми 14.68 и 14.63%, а постављена формула захтева 14.94%.

5. Барјум-фенилдитијокрбамат.



Ондаје се у врло танким белим кристалиним иглицама, етарском раствору анилина и сенил-угљеника додамо алкохолног раствора калцијум-хидрата. Она со раствара се у води и алкохолу врло лако, а у етару не раствара се. Анализом нађено је калцијума у овој соли 19.16%, а горња формула захтева 18.87%. При грејању или кувачу у води, или у алкохолу, распада се и она со као и остали сенилдитијокрбамати, прелази при томе у тијокрбамата, калцијум-сенеула и сенил-угљеник:



3. Барјум-фенилдитијокрбамат.



Кад алкохолном раствору сенил-угљеника и анилина додамо воденог раствора барјум-хидрата, одваја се ово једињење лако у кристалиним таласицама слабог жутица:



У место барјум-хидрата можемо узети ошечу барјум-хлорида и амонјака:



Ова со не раствара се у ланој води ни у ланој алкохолу; при грејању или кувачу у води распада се као и амонјумова со у тијокрбамата, барјум сума и сенил-угљеник:

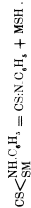


Анализа ове соли тврде постављену формулу:

Опт:	
C <sub>1</sub> = 84	= 35.52%
H <sub>1</sub> = 6	= 2.54%
N <sub>1</sub> = 14	= 5.92%
S <sub>1</sub> = 64	= 27.06%
I <sub>1</sub> Ba = 68.5	= 28.96%

Ова реакција тумачи нам улогу калцијум-хидрата при Бартош методу добијања тијокрбамата.

Најзад ћу поменути, да сам, додајући воду том раствору амонјум-сенилдитијокрбамата раствору металих соли, добио амонјумов изненао и многе друге метало сенилдитијокрбамате. Од оних соли бавирија је учество-мат талог, глицерина (епо) про-вен, кобальтова зелен, а магнезиона и живина бело-мат. Све ове соли прво су нестопијане, још при таложеном мирису на сенил-сенеула, а при кувачу у води распаду се потпуно у метали сума и сенил-сенеула. Вероватно је да то распадање ова по једињени, коју је Холман поставио за пољубо распадање металих сенилдитијокрбамата):



Према томе, најбољи метод добијања сенил-сенеула (ио би овај): Воденом раствору амонјум-сенилдитијокрбамата додати довољно раствореног сума бавира, да се стварају бавирни сенилдитијокрбамат. Ону ошечу дестиласи у струји водене паре, те ће се бавирија со распати у сенеула бавира и сенил-сенеула, па ће ово и дестиласати. При ошечу не постигу никакни спорни производи, с тога се добра теориска количина сенил-сенеула

6. Метилитин-фенилдитијокрбаматинске киселине

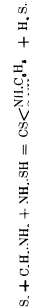


<sup>1)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellschaft 170.  
XV, 11, 1142; 1143, 1144, 1145, 1146.

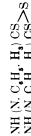
или над калцијум-хлоридом не може со сушити, јер губи амонјак па се распада. Идуће анализе овог једињења тврде горњу формулу:

Опт:	
C <sub>1</sub> = 84	= 45.16%
H <sub>1</sub> = 10	= 5.38%
N <sub>1</sub> = 58	= 15.05%
S <sub>1</sub> = 64	= 34.41%

Ово тврди да сенил-угљеник, анилин и амонјак или амонјум-сенеула, реакцију међусобно по овим једињенима:



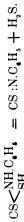
Халелов и Халелов описали су неко једињење под именом фенилдитијокрбамат, које по њиховим анализама има овај састав C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, и према том саставу дају му ову конституцију:



Гледајући пак на њихову формулу, и на особине тог једињења, што поменути аутори наводе, оно је идентично са овим којим једињенима. Господи су, може бити, неки нечист производ анализе, те с

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 186, 142.

је исти испарио, остао је тијокрбамата. Аљомого горњем распаду, вероватно је, да и оно прелази кроз две фазе:

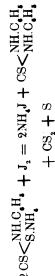


где је тијокрбамата такође секундаран производ на анилина и сенил-сенеула.

2. Сидрактин-фенилдитијокрбаматинске киселине (сенилугљеник).



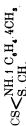
При је Гредеро показао, да сенилугљеник-сенилдитијокрбамат, под утицајем јода, прелази у сенил-угљеник-сенеула, а сенил-угљеник-сенеула, при кратком времену, потпуно се исто и на десетак-рохмолном алкохолу, при чему то једињење прелази квалитативно у сенилугљеник-сенил-сенеула. И ја сам у том правцу испитивао сенил-сенеула, и нашоу сенил-сенеула, да се то једињење алкохолу распаде према формули: при томе прелази оно потпуно у тијокрбамата:



<sup>1)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellschaft XIV 2346.  
<sup>2)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellschaft XVII 115.

уламима, доламо амонијачног раствора нис-сулата. Она се не раствара у води, а у алкохолу се раствара у меклом раствору. Амонијак нађено је у нис-сулату овој соли 14.17%, а горња формула захтева 13.86%.

11. Метилуратин *p*-толуидилтијокарбаматне киселине.

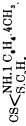


Постаје из амонијумових или баријумових соли, грејући их у алкохолу са метил-јодидом. Раствара се у алкохолу, а у води не; из алкохолног раствора кристалише у белим дебелим призмама; мршиши глатко, топи се на 82°. Нађено је апота у овом Једињењу 7.32%, а горња формула захтева 7.11%. Ово Једињење нађено су при пут  $\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  из толуидилтиокарбаматне-формоле:



и сумпор-угљеника грејући их око 160°; по њима то се Једињење топи на 84°.<sup>1)</sup>

12. Етиларетин *p*-толуидилтијокарбаматне киселине.



Добро сам га као и метило Једињење. По особинама попутара се у овому са наводна *Била* и *Вилијонск*.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Berchle d. d. chem. Gesellschaft XV 1216.

<sup>2)</sup> Berchle d. d. chem. Gesellschaft XV 1217.

Онда се лагано у белим кристалима истиницама кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и *o*-толуидина доламо воденог раствора баријум-хидрата. Не раствара се у ланој води ни у алкохолу; при грејућу распаца се прелазећи у *di-o*-толуидијуре. Нађено је баријума у овој соли 27.06%, а горња формула захтева 27.35%.

17. Нис-*o*-толуидилтијокарбамат.



Онда се у мрним властим кристалима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и *o*-толуидина доламо амонијачног раствора нис-сулата. Она се не раствара се у води, а у алкохолу раствара се у меклом раствору. Амонијак нађено је нис-сулату овој соли 13.44%, а горња формула захтева 13.86%.

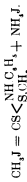
18. Метилуратин *o*-толуидилтијокарбаматне киселине.



Постаје из баријумових соли и метил-јодидом, грејући их у алкохолу. Раствара се у алкохолу врло лако, а у води не; кристалише у белим иглицама; топи се на 132°. Анализа овог Једињења терва његов састав.

Теорија		Опыт:
C	54.88%	54.61%
H	5.58%	5.80%
N	7.11%	7.54%

Постаје из амонијум или баријум-бензилтијокарбамата, грејући их у алкохолу са метил-јодидом. Раствара се долажује квантитативно по овој Једињени:



Кристалише из алкохола у белим властим кристалима; раствара се у алкохолу лако, а у води не; топи се на 93.5°; мршиши на зерталат. Анализа терва горњу формулу:

Теорија		Опыт:
C	52.46%	52.01%
H	4.92%	5.23%
N	7.65%	8.10%

Ово Једињење добро је при пут  $\text{C}_6\text{H}_4$  и метилтиокарбамата и сумпор-угљеника, грејући их та 160°; попуту долажује навод, да то Једињење кристалише у иглицама и да се топи на 87—88°.

7. Етиларетин *benzylthio*карбаматне киселине.



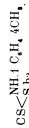
Добро сам га као и метило Једињење. Из алкохолном раствору онда се као тугот одити, кад га растварамо у води, а тог Једињења нис-сулат, топи се на 89.5°; мршиши по призмама и иглицама; топи се на 89.5°; мршиши глатко. Ово Једињење нађено је:

<sup>1)</sup> Berchle d. d. chem. Gesellschaft XV 1242.

тих бистрим призмама; раствара се у води лако, у алкохолу мало, а у етиру ни мало; распаца се при грејућу онка исто као и одговарајуће *benzylthio*карбамат, а при томе прелазни у *benzylthio*карбамат. С-ободна паратоуидилтијокарбаматне киселина терва је неистотрима, а распаца се као и одговарајуће *benzylthio*карбамат. Анализа терва састав овог Једињења:

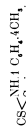
Опыт:	
C <sub>1</sub>	96 = 48%
H <sub>1</sub>	12 = 6%
N <sub>1</sub>	28 = 14%
S <sub>1</sub>	64 = 32%

9. Баријум-*p*-толуидилтијокарбамат.



Онда се лагано у белим властим кристалима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и *p*-толуидина доламо баријум-хидрата. Не раствара се у ланој води ни у алкохолу; при грејућу распаца се онка исто као и одговарајуће *benzylthio*карбамат. Анализа нађено је баријума у овој соли 27.35%, а толико захтева и постаљена формула.

10. Нис-*p*-толуидилтијокарбамат



Онда се у меклом властим властим кристалима, кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и *p*-то-

26

мина доламо амонијачни раствор ниса-сулата. Она се не раствара се у води, а у алкохолу раствара се са жаром бојом. Најбо је ниска у овој соли 12.00°, а горња формула захтева 11.93°.

21. *Баритур-β-нафтидинур/арбамаг.*  
$$\text{CS} \leq \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Оваја се лако у жутијастим кристалим листи-  
ма кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и  
β-нафтиламина доламо баритур-хидрата. Не раствара  
се ни у води ни у алкохолу; при грејању распада  
се и прелази у ди-β-нафтидијуре. Најбо је бри-  
јуна у овој соли 23.95°, а горња формула захтева  
23.91°.

22. *Ниса-β-нафтидинур/арбамаг.*  
$$\text{CS} \leq \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$

Оваја се у мрскојутим сјјним иластим кристалима  
кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и β-нае-  
тиламина доламо амонијачног раствора ниса-сулата  
Она се не раствара се у води, а у алкохолу се рас-  
твара са жаром бојом. Најбо је ниска у овој соли  
11.92°, а горња формула захтева 11.93°.

То су осам, које сам, оном приликом, извр-  
шио на неколико ароматичних амина. Ти оглади до-  
водило ме до читавог низа нових једињења, а тиме  
сам потврдио: да баланси хидрати и суларвати  
поређују лако реакцију између сумпор-угљеника и

27

ароматичних амина, чиме сам тој реакцији општи  
значење. На том пољу стоје унапред још многи  
нови прашци, и ја ћу се, може бити, још једном  
и тог питања прешти. На том пољу постоје не ма-  
ли надокнади који немогуће право раде у  
тој интересантној групи једињења.

Из хемиске лабораторије вој. Школе.

4. Новембар 1890 г.  
у Београду.