

Zur Gewinnung der Alkohole wurden die nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls behufs Verseifung der darin vorhandenen Ester zunächst mit alkoholischer Kalilauge behandelt und darauf im Dampfstrom destillirt. Durch fractionirte Destillation des übergegangenen Oeles wurden Methylheptenon und rohes Geraniol isolirt, welch' letzteres durch Umwandlung in die krystallisirte Chlorcalciumverbindung leicht zu reinigen ist.

Ein Präparat, welches aus Lemongrasöl direct, ohne vorhergehende Behandlung mit Bisulfit, durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid und Verseifung der entstandenen Benzoësäureester hergestellt war, erwies sich als optisch inactiv und zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck . 229—230°.

Volumgewicht bei 15° 0.8808.

Brechungsindex n_D 1.47665.

Im Laufe der letzten Jahre sind auf diesem Wege mehrere Hundert kg Geraniol von der Firma Schimmel & Co. aus Lemongrasöl abgeschieden worden.

Ausser Geraniol enthält Lemongrasöl noch optisch active Terpenalkohole, wahrscheinlich *l*-Linalool und *l*-Terpineol, mit deren genauer Charakterisirung die Chemiker der Firma Schimmel & Co. noch beschäftigt sind.

Ich bin Hrn. Dr. J. Bertram für die Mittheilung dieser meine Untersuchung des Lemongrasöls ergänzenden Beobachtungen zu verbindlichem Danke verpflichtet.

120. E. Fromm und E. Philippe: Ueber Dithiobiurete.

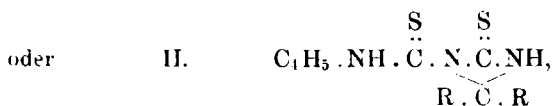
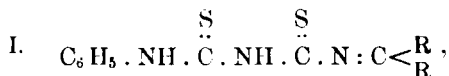
(Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.)

[Eingegangen am 16. März, mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marekwald.]

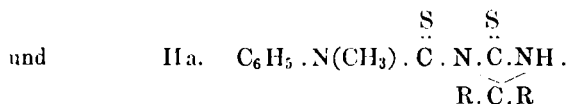
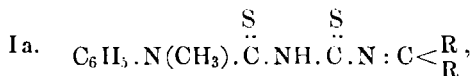
Unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure condensiren sich die Dithiobiurete mit Aldehyden und Ketonen zu sogenannten Aldureten und Ketureten. Bei diesen Condensationen tritt aber, wie früher gezeigt worden ist¹⁾, der Carbonylsauerstoff mit Amid- oder Imid-Wasserstoff aus, d. h. das Carbonylkohlenstoffatom ist in den Ketureten und Aldureten an Stickstoff gebunden. Niemals wurde bei diesen Condensationen etwa ein Austritt von Sulfhydrylwasserstoff und demgemäss eine Verkettung von Carbonylkohlenstoff an Schwefel beob-

¹⁾ Fromm, Ann. d. Chem. 275, 20, und E. Fromm und E. Junius, diese Berichte 28, 1096 und 1102.

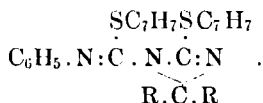
achtet. Dass in der That die erwähnte Reaction den eben erörterten und keinen anderen Verlauf nimmt, geht daraus hervor, dass in die Aldurete und Keturete durch Benzylchlorid und Natronlauge in der Kälte noch je ein oder zwei Benzylreste eingeführt werden können, Benzylreste, welche nachher wieder in Gestalt von Benzylmercaptan abspaltbar sind. Legt man diese Beobachtungen zu Grunde, so ergeben sich nur noch zwei Möglichkeiten für die Constitution der Aldurete und Keturete und zwar für die aus Phenylthiobiuret gewonnenen die Formeln:



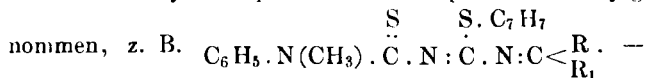
und für die aus Phenylmethyldithiobiuret gewonnenen die entsprechenden Formeln:



In den Formeln I und II können, wie leicht ersichtlich, durch Tautomerie noch zwei Sulfhydrylgruppen gebildet werden; demgemäss nehmen auch diese Aldurete und Keturete noch zwei Benzylreste auf, welche als Benzylmercaptan wieder abgespalten werden können, z. B.:

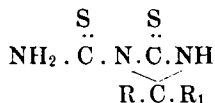


In den Formeln Ia und IIa ist dagegen nur noch die Bildung einer Sulfhydrylgruppe möglich, und hier wird in der That auch nur eine als Benzylmercaptan wieder abspaltbare Benzylgruppe aufgenommen, z. B.



Zwischen den Formeln I und II (bzw. Ia und IIa) zu unterscheiden wäre wohl möglich gewesen, wenn man die Condensationen mit Aldehyden und Ketonen an dem nicht substituirten Dithiobiuret hätte durchführen können; denn wenn die Condensation in der durch Formel II angedeuteten Weise verläuft, so tritt der Carbonylsauerstoff mit dem Wasserstoff einer endständigen Amidgruppe und dem einer

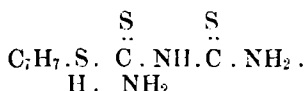
mittelständigen Imidgruppe aus. In diesem Falle konnte das nicht substituierte Dithiobiuret nur mit einem Molekül Aldehyd oder Keton reagieren und es musste eine Verbindung der Formel:



entstehen. Tritt dagegen die Condensation zwischen Dithiobiureten und Carbonylverbindungen im Sinne der Formel I ein, so würde doch der Carbonylsauerstoff mit dem Wasserstoff einer endständigen Amidgruppe austreten. Da nun aber das nicht substituierte Dithiobiuret zwei solcher endständiger Amidgruppen besitzt, so müsste es auch mit zwei Molekülen Aldehyd oder Keton unter Bildung einer

Verbindung $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{R} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{N} < \text{C} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R} \end{array} \end{array}$ reagieren. Aus diesem

Grunde sind bereits vor einigen Jahren Versuche unternommen worden, das nicht substituierte Dithiobiuret zu erhalten¹⁾. Bei diesen Versuchen sollte der Trithioallophanäurebenzylester durch Ammoniak in Dithiobiuret und Benzylmercaptan gespalten werden:



Der Versuch hat indessen ergeben, dass der Trithioallophanester bei jeder Berührung mit Ammoniak oder mit Aminen sofort unter Bildung von Rhodanammonium zerfällt ohne Dithiobiuret zu liefern. Andere Methoden zur Gewinnung des gesuchten Dithiobiurets sind zur Zeit nicht bekannt, und daher ist dieser Weg zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Aldurete und Keturete nicht gangbar. —

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, durch neue Condensationen mit den bekannten substituierten Dithiobiureten wenn möglich neue Anhaltspunkte für die Constitution der Aldurete und Keturete beizubringen. Hierfür schien zunächst der Acetessigester als Keton geeignet. Es gelingt in der That ganz leicht, Acetessigester mit Phenylthiobiuret durch gasförmige Salzsäure unter Wasseraustritt zu condensieren:

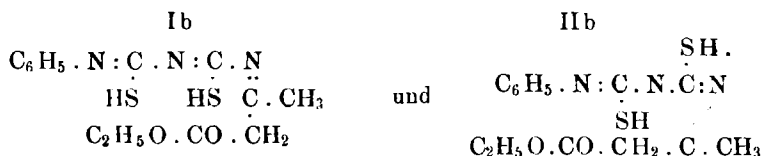


Dieses Condensationsproduct muss nach der Nomenclatur von Fromm²⁾ als α -Phenylthio-di-C-methylketuretecarbon-

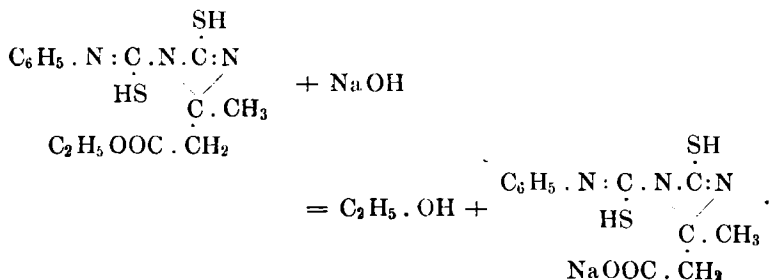
¹⁾ Fromm, diese Berichte 28, II., 1935.

²⁾ Diese Berichte 25, I., 1277.

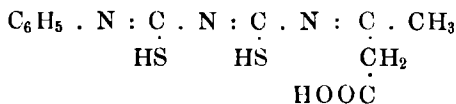
säureäthylester, nach der Nomenclatur von Maquenne¹⁾ dagegen als α -Phenyl-*b-c*-(2.2-butan-4-säureäthylester)-dithiobiurimin bezeichnet werden. Aus dem oben über die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete Gesagten ergibt sich, dass für das neue Condensationsproduct die beiden, in der tautomeren Form geschriebenen Formeln



in Betracht kommen. Es ist leicht ersichtlich, dass nach der ersteren Formel eine weitere innere Condensation unter Abspaltung von Alkohol sehr wahrscheinlich, nach der letzteren Formel zwar nicht unmöglich, aber jedenfalls nicht so naheliegend erscheint. Eine solche Condensation hätte wohl schon freiwillig eintreten können, wurde aber niemals beobachtet, selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren des neuen Esters tritt keine Abspaltung von Alkohol ein. Um nun die innere Condensation und den erwarteten Ringschluss etwa zu ermöglichen, wurde der Ester mit verdünnter Natronlauge gekocht. Hierdurch erreicht man allerdings eine Abspaltung von Alkohol, keineswegs aber einen Ringschluss; die Einwirkung der Natronlauge besteht vielmehr nur in einer einfachen Verseifung, bei welcher aus dem Ester das Natriumsalz der α -Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonsäure (oder des α -Phenyl-*b.c*-[2.2-butan-4-säure]-dithiobiurimins) entsteht:



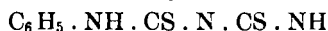
Noch mehr als der Ester scheint die zugehörige Säure zu einer Condensation und zu neuem Ringschluss unter Austritt von Wasser geeignet, zumal wenn sie im Sinne der Formel Ib constituirt ist:



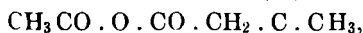
¹⁾ Bull. soc. chim. Paris (3) 9, 907.

Indessen auch bei der Säure ist dergleichen durchaus nicht zu beobachten; man kann die Säure aus ihrem Natriumsalz durch verdünnte Mineralsäuren abscheiden, man kann sie in krystallisirtem Zustande gewinnen und aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkrystallisiren, ohne dass sie die geringste Neigung zeigt, Wasser abzuspalten.

Um die etwa mögliche Wasserabspaltung und den Ringschluss zu erzwingen, wurde schliesslich die Säure mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Aber auch dieses Mittel wirkt nicht in der angedeuteten Weise. Bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht vielmehr ein Monoacetylderivat, welches sich durch seine auffällig leichte Verseifbarkeit auszeichnet. Schon einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol oder sogar aus Eisessig genügt, um das Acetylproduct in Essigsäure und die Ausgangssäure zu zerlegen. Man wird vielleicht nicht fehl gehen, wenn man diese auffällig leichte Verseifbarkeit so deutet, dass hier ein sogenanntes gemischtes Säureanhydrid:



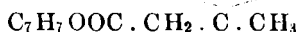
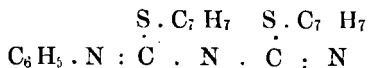
III.



das α -Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid vorliegt, wie solche Autenrieth auf ähnliche Weise erhalten und beschrieben hat¹⁾. Wird das Kochen mit Essigsäureanhydrid längere Zeit fortgesetzt, so tritt Schwefelwasserstoffabspaltung und tiefgehende Zersetzung ein, aus deren Producten fassbare Verbindungen bisher nicht isolirt werden konnten.

Dass die neue Säure auch gegen überschüssiges Alkali beständig ist und auch mit diesem Mittel nicht unter Wasserabspaltung und Ringschluss reagirt, dürfte daraus hervorgehen, dass die Säure bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge und Benzylchlorid drei Benzylreste aufnimmt, indem sowohl die Sulfhydrylgruppen alkylirt als auch die Carboxylgruppe verestert wird. Man erhält bei dieser Reaction demnach den α -Phenyldithiobenzyl-di-*C*-methylketuretcarbonensäurebenzylester (α -Phenyl-*b. c*-[2.2-butan-4-säurebenzylester]dithiobenzylbiurimin.)

IV.

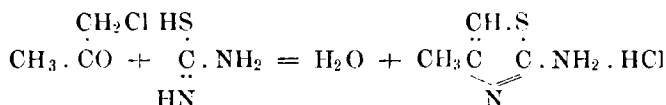


Die angeführten Reactionen sprechen wohl alle gegen die oben erwähnte Formel Ib für das Condensationsproduct aus Phenyldithiobiuret und Acetessigester, ohne allerdings die Formel IIb zu beweisen.

¹⁾ Diese Berichte 20, II., 3187.

Wären die vergeblich gesuchten Ringschlüsse bei dem Condensationsproduct aus Phenylthiobiuret und Acetessigester eingetreten, so würden sich sechsgliedrige Ringe gebildet haben. Es lag nahe, statt dem β -substituirten Keton, dem Acetessigester, ein α -substituirtes Keton zu verwenden und so vielleicht die Bildung fünfgliedriger Ringe zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurden Versuche angestellt, Dithiobiurete mit Monochloraceton zu condensiren.

Hierbei zeigt sich zunächst das überraschende Resultat, dass sich das Monochloraceton durchaus anders verhält, als alle bisher untersuchten Aldehyde und Ketone. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen lassen sich nämlich alle Aldehyde und Ketone mit Dithiobiureten durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter Wasseraustritt condensiren. Unterwirft man aber die Mischung eines Dithiobiurets mit Monochloraceton der Einwirkung eines Stromes gasförmiger Salzsäure, so tritt in der Kälte gar keine Reaction ein; eine solche tritt erst dann ein, wenn das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt wird, ja es zeigt sich, dass die Reaction ganz ohne Salzsäure durch einfaches Erwärmen der beiden Componenten auf dem Wasserbade quantitativ durchgeführt werden kann. Augenscheinlich tritt also die Reaction, welche zur Keturetbildung führt, mit dem Monochloraceton nicht ein, dafür aber eine andere und zwar die, welche nach den Beobachtungen von Hantzsch und Traumann¹⁾ zur Bildung von Amidothiazolen bzw. Imidothiazolinen führt. Diese Forscher haben gezeigt, dass Sulfoharnstoffe mit Monochloraceton bei Wasserbadtemperatur nach der Gleichung:



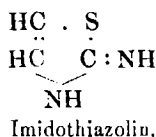
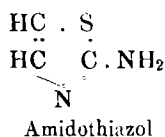
unter Bildung von Amidothiazolchlorhydraten einwirken.

Bei genauer Betrachtung dieser Reaction ergibt sich, dass das Monochloraceton in diesen Fällen nicht als Keton, sondern vielmehr in seiner tautomeren hydroxylhaltigen Form $\text{CHCl}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ reagirt. Auch Hantzsch und Traumann haben dies bereits erkannt und festgestellt, dass hierbei die Hydroxylgruppe des Monochloracetons mit Imidwasserstoff, zugleich das Chloratom mit Sulfhydrylwasserstoff austritt²⁾; endlich haben auch diese Forscher bereits beobachtet, dass den Amidothiazolen eine tautomere oder isomere Form, die der Imido-

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 131 und 250, 257.

²⁾ Traumann, Ann. d. Chem. 249, 32.

thiazoline entspricht, welche bei gewissen Gelegenheiten statt der erstgenannten Form auftritt:

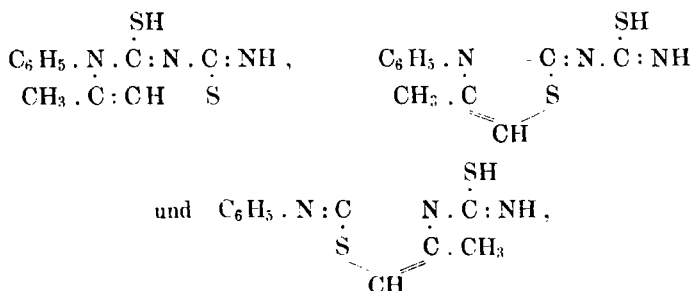


Man darf wohl annehmen, dass sich die Dithiobiurete gegen Monochloraceton nicht wesentlich anders verhalten, als die Sulfoharnstoffe, und dass auch mit den Dithiobiureten substituirte Amidothiazole oder Imidothiazoline entstehen. Dass diese Annahme berechtigt ist, und dass thatsächlich das Monochloraceton auf die Dithiobiurete in derselben Weise einwirkt wie auf die Sulfoharnstoffe, geht nicht allein aus dem Versagen der Reaction mit Salzsäure und ihrem Eintreten bei Erwärmung hervor, sondern es ergibt sich dies auch aus dem Verhalten der bei dieser Reaction gebildeten Verbindungen. Bei der Entstehung der Aldurete und Keturete aus den Dithiobiureten durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure greifen die Schwefelatome nicht mit in die Reaction ein. Beide Schwefelatome sind, wie oft gezeigt worden ist, noch in den Ketureten oder Aldureten substituierbar. Anders liegt dies bei der Einwirkung von Monochloraceton auf die Dithiobiurete. Hier tritt ganz wie bei der Bildung der Thiazole nach Hantzsch und Traumann ein Schwefelatom mit in die Reaction und in die Ringbildung ein. Dies geht insbesondere aus der im Folgenden noch näher zu erörternden Thatsache hervor, dass nach der Condensation mit Monochloraceton an eines der beiden Schwefelatome des Phenylthiobiurets unter keinen Umständen mehr durch Benzylchlorid und Natronlauge Alkyl gekettet werden kann, weil es sich eben an der Ringbildung betheiligt hat.

Für die Thiazole von Hantzsch und Traumann kommen nur verhältnissmässig wenige Constitutionsmöglichkeiten in Betracht, da nur das »typische« Sulfoharnstoffkohlenstoffatom sich an der Ringbildung mit dem Monochloracetonrest betheiligt. Da ja die Dithiobiurete zwei solche »typische« Sulfoharnstoffkohlenstoffatome besitzen, sind auch die Constitutionsmöglichkeiten hier zahlreicher. Die folgenden Beobachtungen haben es ermöglicht, den grössten Theil der möglichen Formeln auszuschliessen.

1. Es hat sich gezeigt, dass die Condensation mit Monochloraceton sowohl mit Phenylthiobiuret als auch mit Phenylmethyldithiobiuret eintritt. Hieraus ergibt sich, dass alle Formeln wegfallen müssen, in denen die Condensation auf Kosten des Anilinwasserstoffes in seiner normalen oder in seiner

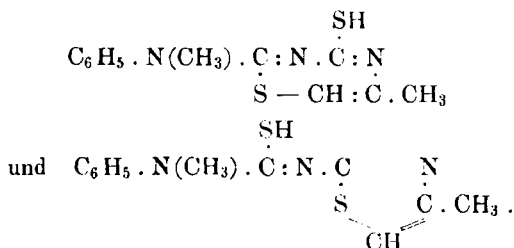
tautomerer Stellung geschehen könnte. Demnach kommen ohne Weiteres die folgenden 3 Formeln:



nicht mehr in Betracht. Diese Formeln sind wie alle folgenden stets absichtlich in der tautomerer Form geschrieben.

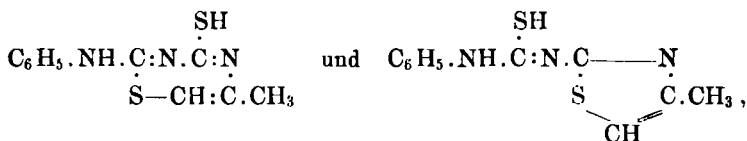
2. Es konnte erwiesen werden, dass das Condensationsproduct aus Phenylthiobiuret und Monochloraceton bei der Behandlung mit Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge in der Kälte noch einen Benzylrest, das Condensationsproduct aus Phenylmethylthiobiuret und Monochloraceton bei gleicher Behandlung dagegen keinen Benzylrest mehr aufnimmt.

Da nun bei der Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid in der Kälte bei zahlreichen Derivaten des Dithiobiurets und der Sulfoharnstoffe die Reaction stets so verläuft, dass Benzyl für Sulfhydrylwasserstoff, niemals aber für Imid- oder Amid-Wasserstoff eintritt¹⁾, so darf man aus den eben erwähnten Beobachtungen wohl folgern, dass bei dem Thiazolin aus Phenylthiobiuret noch einmal die Möglichkeit der Bildung einer Sulfhydrylgruppe vorliegt, dass aber bei dem Thiazolin aus Phenylmethylthiobiuret die Bildung einer Sulfhydrylgruppe (durch Tautomerie) ausgeschlossen sein muss. Gegen diese letztgenannte Bedingung verstossen indessen die folgenden 2 Constitutionsmöglichkeiten der Thiazoline aus Phenylmethylthiobiuret:

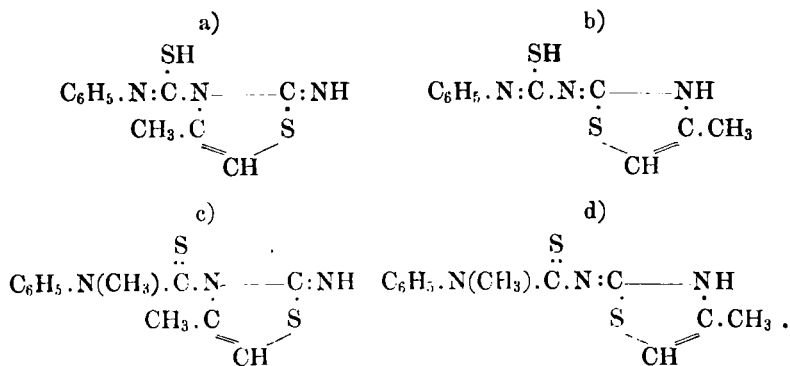


¹⁾ Fromm, Ann. d. Chem. **275**, 20; diese Berichte **28**, 1302 u. 1935; Fromm und Junius, diese Berichte **28**, 1096 u. 1102.

Hier ist, wie ersichtlich, noch die Möglichkeit zur Bildung eines Sulfhydryls; diese Formeln mögen daher wohl ebenso wie die ihnen entsprechenden des Thiazolins aus Phenylthiobiuret:



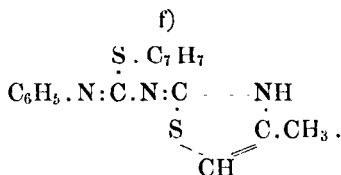
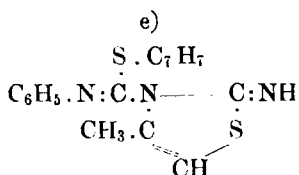
für ausgeschlossen gelten. Nach diesen Ausschaltungen bleiben nur noch zwei Formelmöglichkeiten für jedes Thiazolin, welche alle oben erwähnten Reactionen erklären, nämlich die Formeln a und b für das Thiazolin aus Phenylthiobiuret und die Formeln c und d für das aus Phenylmethyldithiobiuret, übrig:



Bei diesen Formeln (a und b) ist das Anilinwasserstoffatom an der Ringbildung nicht beteiligt, bei diesen Formeln (c und d) ist die Bildung einer Sulfhydrylgruppe durch Tautomerie in dem Condensationsproduct aus Phenylmethyldithiobiuret nicht mehr möglich. Demnach entsprechen von allen Möglichkeiten nur die letztgenannten zwei für jedes Thiazolin allen Beobachtungen.

Eine nähere Betrachtung der Formeln a, b, c und d ergibt, dass dieselben alle substituirte Thioharnstoffe darstellen; und zwar sind diese Sulfoharnstoffe einerseits durch Phenyl bezw. auch Methyl, andererseits durch einen Methylimidothiazolinring substituirte. Die zwei isomeren Formeln a und b, ebenso c und d unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass in ihnen jedesmal ein anderes Stickstoffatom des Imidothiazolinrings an der Sulfoharnstoffbildung Theil genommen hat. Demnach wäre Verbindung a oder b als Phenylmethylimidothiazolin-thioharnstoff. Verbindung c oder d als Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff zu be-

zeichnen. Wie bereits mehrfach erwähnt, nimmt die erstgenannte Verbindung bei der Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid noch einen Benzylrest für Sulfhydrylwasserstoff auf. Die so entstehende neue Substanz muss einer der Formeln e oder f entsprechen und ist als Phenyl-methylimidothiazolin-thiobenzyl- ψ -harnstoff anzusprechen:



Die Bildung der Aldurete und Keturete vollzieht sich unter der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure. Um das Arbeiten mit diesem unbequemen Mittel zu umgehen, wurde versucht, Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Condensationsmittel zu verwenden. Der Erfolg war indessen ein negativer, da das Essigsäureanhydrid bei kurzem Erhitzen schon mit dem Phenylthiobiuret für sich unter Bildung von Monoacetylphenylthiobiuret und von Diacetylphenylthiobiuret reagiert und bei längerem Erhitzen das Thiobiuret unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff tiefgreifend zersetzt.

Beschreibung der Versuche.

A. Versuche mit Acetessigester.

1. α -Phenylthiobis- β -Methylketuretcarbonsäureäthylester oder α -Phenyl-*b.c.*-(2,2-butan-carbonsäureäthylester)-thiobiurimin IIb.

10 g Phenylthiobiuret werden, mit 20 g Acetessigester in einem Kölbchen gemischt, zwei Stunden lang der Einwirkung eines kräftigen Stromes gasförmigen Chlorwasserstoffs ausgesetzt. Die Masse färbt sich gelb und verwandelt sich schliesslich in eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten mit viel Wasser und etwas verdünnter Sodalösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt wird. Die Masse wird hierdurch fest, sodass sie abfiltriert werden kann. Den Filtrerrückstand wäscht man mit Alkohol und Wasser, krystallisiert ihn mehrmals aus Eisessig um und kocht schliesslich zur Entfernung anhaftenden Eisessigs mit Alkohol aus. So erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 219–220°, welche in Wasser und Alkohol unlöslich, in Eisessig ziemlich löslich sind.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 52.01, H 5.2, N 13.0, S 19.81.

Gef. » 51.76, » 5.42, » 13.51, » 20.26.

2. α -Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonsäure oder α -Phenyl-*b.c*-(2.2-butan-carbonsäure-)dithiobiurimin.

6 g des Esters werden mit 20 ccm Normalkalilauge (ber. Menge), ziemlich viel Wasser und etwas Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Sobald eine herausgenommene Probe sich mit Wasser nicht mehr trübt, lässt man erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierdurch fällt die neue Säure unlöslich aus; sie wird abfiltrirt, aus Alkohol unkrystallisirt und bildet so feine, weisse Nadeln, welche bei 214—216° schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Ber. C 48.81, H 4.40, N 14.3, S 21.6.

Gef. » 49.17, » 4.59, » 14.76, » 21.37.

3. α -Phenyldithiobenzyl-di-*C*-methylketuretcarbonsäurebenzylester oder α -Phenyl-*b.c*-(2.2-butan-4-carbonsäurebenzylester)-dithiobenzylbiurimin IV.

Ein Mol. Gew. der Säure und je drei Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge und Benzylchlorid werden mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt und einige Tage stehen gelassen. Nach kurzer Zeit tritt unter Trübung der Flüssigkeit Reaction ein, es scheiden sich Oeltröpfchen aus, welche später erstarren. Die Reaction kann auch durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, zur Entfernung des Benzylchlorids mit Alkohol, dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. So erhält man farblose Nadeln des neuen Tribenzylproductes vom Schmp. 133°.

$C_{33}H_{34}N_3S_2O_2$. Ber. C 70.00, H 5.50, N 7.43, S 11.32.

Gef. » 70.14, » 5.73, » 7.38, » 11.51.

4. α -Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid III.

Wird die Phenyldithiodimethylketuretcarbonsäure mit dem Sechsfachen ihres Gewichtes an Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt, so geht die Säure völlig in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich erst gelb und später dunkler. Man unterbricht das Erhitzen, sobald die Dunkelfärbung beginnt, da sonst tiefgreifende Zersetzungen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintreten, und lässt erkalten. Nach 24 Stunden haben sich Krystalle des neuen Anhydrides abgeschieden, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind. Versuche, das Anhydrid aus Eisessig zu krystallisiren, haben keinen Erfolg, denn dasselbe nimmt beim Erhitzen mit Eisessig Wasser auf und zerfällt in Essigsäure und Keturetcarbonsäure. Derselbe Zerfall wird durch Natronlauge schon in der Kälte bewirkt. Eine Reinigung des neuen Anhydrides wird am besten durch Auflösen in kaltem Aceton

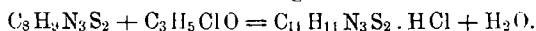
und Fällen mittels Lignoïn bewirkt. Sollte die gefällte Substanz noch etwas gefärbt sein, so kann sie durch Digeriren mit wenig Aceton entfärbt werden. Das reine Anhydrid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 168°.

$C_{14}H_{15}N_3S_2O_3$. Ber. C 49.85, H 4.45, N 12.46, S 19.00.
Gef. » 49.86, » 4.87, » 12.9, » 19.27.

B. Versuche mit Monochloraceton.

5. Phenyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff. (a oder b).

Wird Phenylthiobiuret mit dem doppelten Gewichte Monochloraceton auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Reaction unter Temperaturerhöhung ein und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Der erkaltete Krystallkuchen wird zerkleinert, mit Wasser durchgeschüttelt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen um das überschüssige Monochloraceton zu entfernen. Das rückständige Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt, event. durch Zusatz von Wasser wieder gefällt, und bildet so seidenglänzende, weisse Nadeln, welche bei 163° schmelzen, in Wasser schwer, in Aether nicht, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

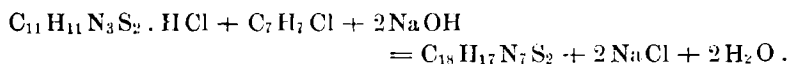


$C_{11}H_{11}N_3S_2Cl$. Ber. C 46.23, H 4.2, N 14.71, S 22.42, Cl 12.43
Gef. » 46.03, » 4.1, » 14.86, » 22.63, » 12.49.

Um die freie Base aus dem Chlorhydrat zu gewinnen, wird das letztere mit Soda verrieben, der Rückstand abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Aether geschüttelt; die Base geht in die ätherische Lösung über und hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung derselben als schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{11}H_{11}N_3S_2$. Ber. C 53.01, H 4.41, N 16.87, S 25.70.
Gef. » 52.79, » 4.68, » 16.63, » 25.90.

6. Phenyl-methylimidothiazolin-thiobenzyl- ψ -harnstoff (e oder f). 3 g des Chlorhydrats mit 8-procentiger Natronlauge werden mit Alkohol versetzt und die entstehende Lösung filtrirt. Zum Filtrat giebt man 2.7 g Benzylchlorid und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Im Verlauf von 2–3 Tagen vollzieht sich die Reaction nach der Gleichung:



Zufuhr von Wärme schädigt die Reaction und beeinträchtigt die Reinheit des Productes. Nach Beendigung der Reaction wird abfiltrirt, der Filtrerrückstand mit wenig Alkohol gewaschen und dann

aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Benzylproduct bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt $89-90^{\circ}$.

$C_{18}H_{17}N_3S_2$. Ber. C 63.71, H 5.01, N 12.38, S 18.87.
Gef. » 63.55, » 4.95, » 12.59, » 18.66.

7. Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff. (*c* oder *d*). Phenylmethyldithiobiuret wird mit Monochloraceton auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse eine orangerothe Farbe angenommen hat und dann über Nacht stehen gelassen. Bis dahin ist die ganze Masse erstarrt; sie wird zerkleinert, mit Wasser geschüttelt, abfiltrirt und in einer Reibschale mit Aether verrieben. Man giesst den Aether ab und wiederholt das letztere Verfahren mehrmals. So erhält man das reine Chlorhydrat vom Schmp. 216° .

$C_{12}H_{13}N_3S_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 11.85, N 14.02, S 21.36.
Gef. » 11.67, » 13.99, » 21.11.

Das Chlorhydrat dissociirt merkwürdiger Weise sehr leicht. Man braucht das Salz nur in siedendem Alkohol zu lösen und die Lösung mit Wasser zu versetzen, um bereits einen Niederschlag der reinen Base zu erhalten. Die Base krystallisirt aus verdunstendem Aether in strahligen Krystallen, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind und bei 84° schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3S_2$. Ber. C 54.75, H 4.94, S. 24.33, N 15.93.
Gef. » 54.69, » 5.19, » 24.62, » 15.96.

Ein Versuch, dieses Product mittels Natronlauge und Benzylchlorid zu alkyliren, ergiebt, dass eine Alkylierung nicht gelingt. Nach zwei Tagen hatte sich nur eine sehr geringe Menge von Krystallen abgeschieden, welche stickstofffrei waren und bei 49° schmolzen, also wohl ohne Weiteres als Benzyldisulfid angesehen werden dürfen. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit Essigsäure angesäuert und zur Entfernung des Benzylchlorids mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand verblieb eine beträchtliche Menge Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 84° schmolz und 16,2 pCt. Stickstoff enthielt, also sicher nichts anderes als unveränderter Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff ist.

C. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylthiobiuret.

Mono- und Di-acetyl-phenyldithiobiuret.

Wird Phenylthiobiuret mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluss bis zur völligen Lösung erwärmt, so erhält man eine gelbbraune Lösung, welche sich bei längerem Erhitzen dunkel färbt, und Schwefelwasserstoff unter tiefgreifender Zersetzung entwickelt. Lässt man es indessen nicht zur Schwefelwasserstoffentwicklung kommen, sondern giesst die Masse gleich nachdem Lösung eingetreten ist in Wasser, schüttelt mehrmals mit Wasser durch und

wäscht dann nacheinander mit wenig Alkohol und viel Aether, so erhält man ein krystallisirendes Gemenge zweier Körper. Um diese beiden Verbindungen zu trennen, löst man das Gemenge in ebenso viel siedendem Alkohol, als zur Lösung gerade ausreicht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184° schmelzen und der Zusammensetzung des Monoacetylphenyldithiobiurets entsprechen.

$C_{10}H_{11}N_3S_2O$. Ber. C 47.43, H 4.34, N 16.60, S 25.29.

Gef. » 47.31, » 4.13, » 16.43, » 25.50.

Die Mutterlauge der Monoacetylverbindung wird eingedampft, der Rückstand mit Aether zur Entfernung von schmierigen Verunreinigungen behandelt und dann aus sehr wenig Alkohol umgelöst: So erhält man gleichfalls gelbe Nadeln vom Schmp. 193° , deren Zusammensetzung einem Diacetylphenyldithiobiuret entspricht.

$C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Ber. C 48.81, H 4.40, N 14.23, S 21.70.

Gef. » 49.1, » 4.21, » 14.05, » 21.98.

Freiburg i./B., März 1899.

121. M. Scholtz und P. Friemehl: Einwirkung von 1.4-Dibrompentan auf primäre und secundäre Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Wirkungsweise des ortho-Xylylenbromids auf primäre aromatische Amine davon abhängt, ob das Amin einen zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten besitzt oder nicht¹⁾, war es unsere Absicht, zu untersuchen, ob sich die gleiche Gesetzmässigkeit in der Wirkung der ortho-Substituenten auch bei der Einwirkung anderer Bromide auf aromatische Basen bemerkbar macht. Da die Einwirkung des Xylylenbromids in dem einen Falle zur Bildung eines Dihydroisindolderivats, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > N.R$, also zur Ringschliessung, im anderen zur Entstehung eines Xylylendiaminderivats: $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2.NH.R \\ CH_2.NH.R \end{smallmatrix}$ geführt hatte, so musste zum Vergleich ein Bromid herangezogen werden, dessen Constitution ebenfalls unter den geeigneten Bedingungen den Eintritt der Ringschliessung als wahr-

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.