

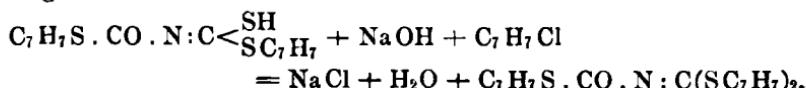
348. E. Fromm und M. Bloch: Umwandlung von Dithiocarbaminsäureestern R.NH.CS.SR' in Ester der Imidodithiokohlensäure R.N:C(SR')₂.

[Mitth. aus der medic. Abth. des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]
(Eingegangen am 3. August.)

Phenylimidokohlensäureester, C₆H₅.N:C(OC₆H₅)₂, sind von A. Hantzsch und Ludwig Mai¹⁾ aus Isocyanphenylchlorid und Natriumphenolat dargestellt worden. C₆H₅.N:CCl₃ + 2NaOC₆H₅ = 2NaCl + C₆H₅.N:C(OC₆H₅)₂.

Dieselben Forscher haben versucht, zu Estern der Phenylimidokohlensäure zu kommen, indem sie vom Phenylurethan ausgingen. Wenn die Natriumverbindung des Phenylurethans der tautomeren Formel C₆H₅.N:C<_{O Na}OC₂H₅ entspräche, so müsste sie bei der Umsetzung mit Jodmethil den Phenylimidokohlensäuremethylester, C₆H₅.N:C<_{OCH₃}OC₂H₅, liefern. In der That entspricht aber das Phenylurethannatrium der Formel C₆H₅.N(Na).COOC₂H₅, denn Hantzsch und Mai erhielten bei der Methylierung dieser Natriumverbindung Phenylmethylurethan, C₆H₅.N(CH₃).COOC₂H₅.

Nach den eben angeführten Versuchen reagiert also das Phenylurethan, das die Gruppe .NH.COOR enthält, stets in seiner normalen und nie in einer tautomeren Form. Auch Substanzen, welche die Gruppe .NH.CO.SR enthalten, scheinen sich ähnlich zu verhalten, da es bisher auf keine Weise gelungen ist, den Imidodicarbonsäuredithiobenzylester, C₇H₇S.CO.NH.CO.SC₇H₇, durch Einwirkung von Halogenalkyl und Natronlauge weiter zu alkyliren²⁾. Wird indessen in der fraglichen Gruppe auch das letzte Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, sodass der Rest .NH.CS.SR entsteht, so resultieren Verbindungen, welche im Gegensatz zu denen der ersten beiden Reihen leicht in eine tautomere Form übergehen und in dieser reagieren. Dies geht bisher aus dem Verhalten des Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters, C₇H₇S.CO.NH.CS.SC₇H₇, von Fromm und Junius³⁾ hervor, welcher nach den Beobachtungen von Fromm²⁾ mit Benzylchlorid und Natronlauge sehr leicht nach der folgenden Gleichung reagiert:



¹⁾ Diese Berichte 28, 977.

²⁾ Fromm, diese Berichte 28, II, 1936.

³⁾ Diese Berichte 28, I, 1105.

Das Trithiobenzyl derivat, welches bei dieser Reaction entsteht, ist als ψ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester bezeichnet worden, ist aber auch ohne Frage als ein Substitutionsproduct der Imidodithiokohlensäure, $\text{HN} : \text{C}(\text{SH})_2$, aufzufassen.

Um uns nun zu überzeugen, ob auch in anderen Fällen die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}$ in einer tautomeren Form reagirt, haben wir versucht, diese Reaction auf eine andere Substanz, die diese Gruppierung enthält, zu übertragen. Solche Substanzen liegen in den geschwefelten Phenylurethanen vor, deren ersten Vertreter A. W. Hofmann¹⁾ durch Erhitzen von Aethylmercaptan mit Phenylsenföl erhalten hat. Wir haben mit Hülfe der von A. W. Hofmann angegebenen Methode Phenylsenföl und Benzylmercaptan 7 Stunden lang im Sandbade auf 140° erhitzt, und gleichfalls ein Dithiourethan gewonnen. Nach der Gleichung:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{S} + \text{HS} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_7\text{H}_7$, bildet sich unter den angegebenen Bedingungen der Phenyl dithiocarbaminsäurebenzylester in Form eines dicken Oeles, welches beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, bildet der neue Ester farblose Krystalle, vom Schmp. 84—85°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2$. Ber. C 64.86, H 5.02, N 5.4, S 24.71.

Gef. » 64.65, » 5.06, » 5.52, » 24.65.

Gef. » 64.6, » 5.4, » 5.28, » 24.57, 24.43.

Richtige, analytische Werthe bei dieser Substanz zu erhalten, gelingt erst nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum.

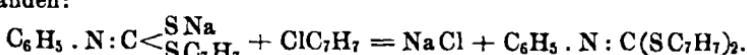
Versetzt man den Dithiocarbaminsäureester in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und darauf mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid, so erhält man eine Lösung, die einige Secunden klar bleibt, um sich dann plötzlich und intensiv zu trüben. Neben Kochsalz scheidet sich jetzt ein Oel ab, welches nach längerem Stehen fest wird. Man filtrirt von der alkoholischen Lösung ab, wäscht den Filterrückstand mit wenig Alkohol, dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser und kristallisiert aus warmem Alkohol um. So erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 64—65°, welche der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ entsprechen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NS}_2$. Ber. C 72.20, H 5.44, N 4.01, S 18.34.

Gef. » 72.38, » 5.67, » 4.07, » 18.5.

Gef. » 72.02, » 5.8, » 4.04, » 18.08.

Diese neue Verbindung ist nach der folgenden Gleichung entstanden:



Demgemäß ist die neue Verbindung als Phenylimidodithiocohlensäuredibenzylester zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte 1, 116, 452.

Dass in der That eine Verbindung dieser Art, und nicht etwa ein Phenylbenzyldithiourethan, $C_6H_5 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot SC_7H_7$, vorliegt, lässt sich leicht durch eine Spaltung mit kochender, rauchender Salzsäure zeigen, bei welcher neben Benzylmercaptan, Kohlensäure und einem noch nicht näher untersuchten Product Anilin gebildet wird, das durch die Chlorkalkreaktion und durch die Ueberführung in Benz-anilid, Schmp. 160°, nachgewiesen werden kann. Ein Phenylbenzyldithiourethan müsste bei dieser Reaction Benzylanilin abspalten, welches die Chlorkalkreaktion nicht giebt.

Während es also bisher noch nicht gelungen ist, die Gruppe $NH \cdot COOR$ und $NH \cdot CO \cdot SR$ in tautomere Formen überzuführen, gelingt dies bei der Gruppe $NH \cdot CS \cdot SR$ durch Halogenalkyl und Natronlauge ganz leicht, und man wird ohne Zweifel von den Dithiocarbaminsäureestern durch Halogenalkyl und Natronlauge leicht zu zahlreichen Imidodithiokohlensäureestern gelangen können. Unter den letzteren werden diejenigen eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, in welchen verschiedene Alkyle an die beiden Schwefelatome gekettet sind, weil in diesem Falle nach A. Hantzsch stereoisomere Formen erwartet werden sollten. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt werden.

Freiburg i. Br., 1. August 1899.

344. E. A. Wülfing: Ueber Gesteinsanalyse.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Feinkörnigkeit einiger Mergel des bunten Keupers von Schloss Roseck bei Tübingen erlaubte keine sichere Bestimmung der einzelnen Mineralien mittels des Mikroskopos. Es musste daher versucht werden, durch die alte, bereits von Gmelin benutzte Methode der Partialanalyse, also in der Hauptsache durch Trennung eines löslichen Theils von einem unlöslichen Theile, weiteren Aufschluss über die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine zu erhalten¹⁾. Da sich nun wie bei jeder Differenzbestimmung auch hier die Fehler addiren können, muss man auf die Ermittelung der analytischen Werthe ganz besondere Sorgfalt verwenden, damit die durch Rechnung gefundene Zusammensetzung der einzelnen Mineralien nicht gar zu weit von der Wirklichkeit abweicht. Zur Controlle meiner eigenen Bestimmungen bat ich Hrn. Privatdozenten Dr. Dittrich in Heidelberg,

¹⁾ Ausführliche Mittheilungen über diese Keuperstudien werden im 56. Jahrgang der Jahreshefte d. Ver. f. vaterl. Naturk. in Württemberg (1900) erscheinen.