

Methyl-äthyl-*p*-tolyl-phenacyl-ammoniumbromid,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{CO.C}_6\text{H}_5)\text{N.Br.}$

Molekulare Mengen Methyl-äthyl-*p*-toluidin und ω -Bromacetophenon werden bis zur Lösung des Letzteren gelinde erwärmt. Nach 4 Stunden ist die Mischung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse erstarrt. Durch Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man in dessen schöne, farblose und luftbeständige Nadeln, die bei 116—117° schmelzen, ohne eine Umwandlung zu erleiden.

0.1493 g Sbst.: 5.6 ccm N (15°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ONBr}$. Ber. N 4.02. Gef. N 4.31.

116. **Fritz Ephraim:** Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Urethan.

(Eingegangen am 30. Januar 1902).

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak entsteht bekanntlich¹⁾ u. a. das Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, doch ist die Ausbeute an reinem Sulfamid nach Hantsch und Holl²⁾ außerordentlich gering (1 pCt. des angewandten Sulfurylchlorids). Da nun Sulfurylchlorid auf aliphatische Amine ziemlich glatt unter Bildung der organischen Sulfamidderivate reagiert, so wurde versucht, aus Urethan und Sulfurylchlorid zum Sulfourethan, $\text{SO}_2(\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, zu gelangen, das durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in Sulfamid überführbar sein muss.

In Benzollösung reagiren jedoch diese beiden Körper, selbst bei monatelangem Stehen, fast garnicht. Man kann sogar ohne Verdünnungsmittel 2 Mol.-Gew. Urethan direct in 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auflösen, und die Lösung erwärmen, ohne dass eine Reaction eintritt. Erst bei 70° beginnt eine gelinde Entwicklung von Gasblasen (SO_2, HCl), die einige Stunden andauert, während sich in der Reactionsmasse Krystalle ausscheiden, die als Allophansäureester, $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, identifiziert wurden. Die Ausbeute betrug ca. 25 pCt. der Theorie, der Rest bestand aus einem Oel, das sich nach der Destillation im Vacuum als unverändertes Uretban erwies. Eine erhebliche Menge Sulfurylchlorid wird unverändert von den entweichenden Gasen mitgerissen. Die Ausbeute an Allophansäureester steigt daher, wenn man einen Ueberschuss von Sulfurylchlorid anwendet.

Diese Reaction ist demnach eine Analogie zu der von Schröter und Lewinski³⁾ beobachteten Einwirkung von Thionylchlorid auf

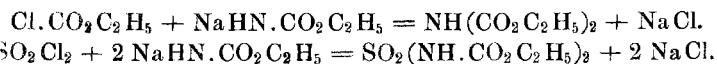
¹⁾ Ann. chim. phys. 69; diese Berichte 25, 2472 [1892]; 26, 607 [1893].

²⁾ Diese Berichte 34, 3433 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 26, 2171 [1893].

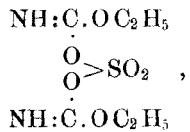
Urethan, nämlich einfach eine Alkoholentziehung: $2 \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 + \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Es sei jedoch erwähnt, dass unter den entweichenden Gasen auffälliger Weise kein Chloräthyl nachgewiesen werden konnte, welches doch aus dem freiwerdenden Alkohol und Sulfurylchlorid entstehen müsste.

Etwas anders gestaltet sich die Reaction, wenn man Urethan und Sulfurylchlorid im Rohr einige Stunden auf 80° erhitzt. Es bildet sich dabei sehr viel Chloräthyl nebst einer weissen, plastischen, sehr hygroskopischen Masse; behandelt man diese gleich nach dem Oeffnen des Rohrs mit Wasser, so geht sie unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Bewahrt man sie einige Zeit auf, oder erwärmt man sie gelinde, so findet diese Gasentwicklung nicht statt. Es handelt sich wohl nur um eine bei dem starken Druck eingetretene Occlusion. Die wässrige Lösung setzt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Kochen und nachherigen Abkühlen sofort, grosse Mengen von Allophansäureester ab. In der Mutterlauge befindet sich viel Schwefelsäure. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass der weisse Körper ein schwefelsaures Salz des Allophansäureesters ist, das in wässriger Lösung bald zerfällt.

Urethan bildet nach Kraft¹⁾, in ätherischer Lösung, mit metallischem Natrium versetzt, ein Natriumsalz, $\text{NHNa} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, welches sich mit Sulfurylchlorid in ähnlicher Weise zu Sulfourethan umsetzen müsste, wie es mit Chlorkohlensäureester nach Kraft Imidodicarbon-säureester liefert:



Auf diese Weise wurde in der That ein Sulfourethan erhalten, für das aber noch eine andere Constitution denkbar und wegen seiner Nichtüberführbarkeit in Sulfamid sogar wahrscheinlich ist. Wie nämlich nach jetziger Auffassung gewisse Derivate der Säureamide nach dem Schema $\text{R}_1 \cdot \text{C}(\text{OR}) \cdot \text{NH}$ constituiert sind²⁾, so könnte auch das Natriumurethan sehr wohl nach der Formel, $\text{NH} \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{OC}_2 \text{H}_5$, reagiren. Dann wäre aber das Sulfourethan,



und könnte natürlich durch Spaltung kein Sulfamid liefern. Für den Kraft'schen »Imidodicarbon-säureester« käme dann dementsprechend die Constitution $\text{NH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_2 \text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, in Betracht.

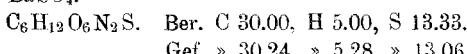
¹⁾ Diese Berichte 23, 2785 [1890].

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 35, 164 und 228 [1902].

Zur Darstellung des Sulfourethans löst man 10 g Urethan in Benzol, verwandelt es durch Zufügen von 2.5 g Natrium in Natriumurethan, und fügt, sobald alles Natrium verschwunden ist, unter Wasserkühlung 7.6 g Sulfurylchlorid in kleinen Antheilen zu. Das Natriumurethan verschwindet allmählich, und aus der fast klaren Benzollösung scheidet sich erst im Laufe einiger Zeit ein gallertartiger Niederschlag aus, woraus hervorzugehen scheint, dass sich intermediär ein in Benzol lösliches Additionsproduct bildet. Ein solches Additionsproduct wurde auch mehrmals isolirt und wird weiter unten beschrieben werden.

Der gallertartige Niederschlag lässt sich absaugen und auf Thon trocknen. Er enthält neben anorganischen Salzen das Sulfourethan, das ihm mit Alkohol leicht entzogen werden kann. Bei vorsichtigem Eindunsten der alkoholischen Lösung krystallisiert es in sehr scharf ausgebildeten, etwa millimetergrossen, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 171°. Es ist in Benzol ziemlich schwer, in kaltem Wasser etwas, in heissem leicht löslich, zersetzt sich aber beim Umkrystallisieren aus Wasser theilweise, während man es aus Alkohol bequem umkrystallisieren kann. Aus der benzolischen Mutterlauge erhält man beim Eindampfen, neben geringen Mengen eines esterartig riechenden Oeles, noch eine weitere Portion Sulfourethan. Die Gesamtausbeute beträgt 7—9 g.

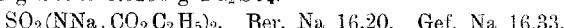
0.1551 g Sbst. (getr. bei 95°): 0.1720 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.2160 g Sbst.: 0.2053 g BaSO_4 .



Aus diesem Körper konnte durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung, wie erwähnt, kein Sulfamid gewonnen werden, obgleich die Bedingungen vielfach variiert wurden.

Bei den Verseifungsversuchen mittels alkoholischen Alkalies wurden einige Alkalosalze des Sulfourethans erhalten. Giesst man z. B. eine alkoholische Lösung des Sulfourethans in alkoholisches Natron, so scheidet sich innerhalb einiger Secunden ein pulvriges Niederschlag aus, der seiner Analyse nach ein Natriumsalz dieses Körpers ist. Es wurde zur Analyse nur gründlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in welchem es so unlöslich ist, dass es sich selbst bei mehrtägigem Kochen mit absolut-alkoholischem Natron nicht merklich verändert. In Wasser löst es sich äusserst leicht und krystallisiert daraus beim Eindunsten im Vacuum in langgestreckten Krystallen.

0.1568 g Sbst.: 0.0256 g Na_2SO_4 .



Das analoge Kaliumsalz erhält man sehr schön krystallisiert, wenn man etwa 1 g Sulfourethan in möglichst wenig Wasser löst und mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali versetzt. Nach

dieser Methode war es Thiele und Lachmann¹⁾ gelungen, das Nitrourethan zu verseifen. In meinem Falle aber schieden sich im Laufe einiger Stunden an den Wänden des Glases nur prächtige Krystallbüschel von Sulfourethankalium aus.

0.1626 g Sbst. getrocknet bei 95°: 0.0906 g K_2SO_4 .

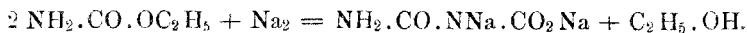
$SO_3N_2K_2C_6H_{10}$. Ber. K 25.00. Gef. K 24.97.

Die Fortführung dieser Versuche wurde eine Zeit lang dadurch unterbrochen, dass die bereits fünf- oder sechsmal ausgeführte Reaction zur Darstellung des Sulfourethans, trotz scheinbar genauer Wiederholung versagte. Dies war schon äusserlich daran bemerkbar, dass beim Zufügen des Sulfurylchlorids die oben erwähnte gänzliche Lösung des Natriumurethans, unter Klarwerden des Lösungsmittels, ausblieb. Beim Auslaugen des nun nicht gallertartigen, sondern pulvrigen Niederschlages mit Alkohol und nachherigen Verdunsten des Alkohols hinterblieb, neben einer geringen, nicht näher untersuchten Oelmenge, ausschliesslich Allophansäureester, dessen Auftreten sonst bei dieser Reaction überhaupt nicht beobachtet worden war. Das bisher in so grosser Menge erhaltene Sulfourethan war auch nicht spurenweise entstanden.

Diese plötzliche Aenderung des Reactionsverlaufs konnte nur durch eine andere Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien verursacht sein. In der That lehrte ein Versuch, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Urethan nicht, wie die ersten Male, das leicht zersetzbliche, hygrokopische Natriumurethan entstanden war, sondern ein völlig beständiges, sogar aus Wasser umkristallisbares Salz. Der Fehler lag, wie sich bald ergab, an der Benutzung des Benzols, anstatt des von Kraft vorgeschriebenen Aethers. Bei den ersten Versuchen war nämlich die Urethanlösung mit dem Natrium sich selbst überlassen worden, während bei den späteren Wiederholungen zur Beschleunigung der Lösung am Rückflusskühler erhitzt wurde. Bei der erheblich höheren Siedetemperatur des Benzols hatte die Reaction einen ganz anderen Verlauf genommen.

Der entstandene Körper erwies sich nach Analyse und Eigenschaften als ein Dinatriumsalz der Allophansäure, also wohl als $NH_2.CO.Na.CO_2Na$ oder $NH_2.C(ONA):N.CO_2Na$.

Die Bildung dieses Körpers zeigt grosse Analogie mit der Acetessigestersynthese und verläuft nach der Gleichung:



Nunmehr ist auch die Bildung des auf Zusatz von Sulfurylchlorid entstehenden Allophansäureesters klar. Denn das Aethylsulfat resp. Chloräthyl, welches durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den

¹⁾ Arn. d. Chem. 288, 292.

bei der Reaction gebildeten Alkohol entsteht, wird natürlich das Natriumsalz in den Aethylester überführen. In der That ist auch zur Vollendung der Reaction eine gewisse Zeit nöthig; erhitzt man, so verläuft sie schneller, es entweichen wie natürlich schweflige Säure und Salzsäure, und in der Lösung tritt der Geruch nach Chlorschwefel schwach, aber unverkennbar auf; Michaelis hat beobachtet, dass dieser Geruch gewissen Thionylaminen eigenthümlich ist. Der entstandene Alkohol ist nach dem Ausschütteln mit Wasser übrigens auch in verschiedener Weise nachweisbar.

Das Dinatriumsalz der Allophansäure ist zwar in Wasser leicht löslich, lässt sich aber dennoch aus sehr wenig siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet bei langsamem Abkühlen kleine, oft sternförmig über einander liegende Krystalle. Aus der Mutterlauge kann man durch Verdunsten keine weiteren Mengen des Salzes erhalten; selbst bei Zimmertemperatur riecht die Lösung stets nach Ammoniak, und der Verdunstungsrückstand besteht, wie eine Analyse bewies, aus kohlensaurem Natrium. Durch Fällen mit Alkohol lassen sich übrigens aus der Mutterlauge noch erhebliche Quantitäten des allophan-sauren Salzes erhalten. Beim Zusatz von Säuren zu der wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes spaltet sich alsbald Kohlensäure ab, und bei sofortiger Destillation mit Natronlauge lässt sich gerade die Hälfte seines Stickstoffgehalts als Ammoniak nachweisen, die andere Hälfte wird erst durch längeres Kochen mit ziemlich concentrirter Säure frei.

0.1533 g Sbst. nach Ansäuern in der Kälte: 0.0176 g NH₃.

0.3164 g Sbst. nach einständigem Kochen mit concentrirter Salzsäure: 0.0730 g NH₃.

C₂H₂N₂Na₂O₃. Ber. 1 NH₃ 11.49, 2 NH₃ 22.97.
Gef. » 11.48, » 23.07.

0.1551 g Sbst.: 0.1498 g Na₂SO₄.

Ber. Na 31.08. Gef. Na 31.27.

Es soll übrigens nicht unerwähnt bleiben, dass einige Analysen einen etwas zu hohen Natriumgehalt (bis zu 2 pCt.) und einen dementsprechend zu niedrigen Ammoniakgehalt ergaben. Es dürfte dies mit Sicherheit auf eine Verunreinigung mit Natriumcarbonat zurückzuführen sein, die, wenn sie einmal eingetreten, kaum zu beseitigen ist.

Dass das Wasserstoffatom der Imidogruppe in der Allophansäure durch Natrium ersetzbar ist, erscheint nicht wunderbar in Anbetracht der benachbarten Carboxyl- und Keto-Gruppen, obgleich natürlich die endständige Amidogruppe die sauren Eigenschaften beeinträchtigt. Auch der Allophansäureester hat noch saure Eigen-

schaften, denn suspendirt man ihn in kaltem Wasser, in welchem er nur sehr wenig löslich ist, und fügt eine entsprechende Menge Natronlauge hinzu, so geht er alsbald in Lösung, um bei sofortigem Ansäuern alsbald wieder auszufallen — ein Zeichen, dass der Lösungsvorgang nicht auf Verseifung beruht.

Beim Zufügen des Sulfurylchlorids zum Natriumurethan wurde einige Male noch ein anderer Reactionsverlauf beobachtet. Wie erwähnt, tritt beim Zusatz des Sulfurylchlorids zunächst völlige Klärung ein, und es dauert einige Zeit, bis sich die Reactionsprodukte ausscheiden; es war hieraus auf ein intermediäres Additionsproduct geschlossen worden. Ein solches Additionsproduct setzte sich nun in der That hin und wieder statt des Sulfourethans und des Natriumchlorids aus der klaren Benzollösung ab. Es schied sich in diesen Fällen eine fast durchsichtige Gallerte aus, die aber immerhin so consistent war, dass sie sich einigermaassen absaugen liess und dann eine an der Luft haltbare, kaum hygrokopische und leidlich feste Masse bildete. Beim Versuche, sie auf Thon zu reinigen, zerfloss sie vollständig; in Wasser wie in Alkohol war sie leicht löslich und unterschied sich darin von den Componenten, in die sie zerfiel. Dieser Zerfall trat z. B. ein, wenn man in die alkoholische Lösung etwas Salzsäuregas einleitete. Das Natriumchlorid fiel aus, während das Sulfourethan in Lösung blieb. Beim völligen Verdunsten des Alkohols hinterblieb, ausser dem Sulfourethan, noch ein esterartiges Oel, dessen Menge aber zur Untersuchung zu gering war. Im Laufe einiger Tage setzte sich übrigens aus dem Benzol, das von dem Additionsproduct abfiltrirt war, noch eine geringe Menge Sulfourethan und Chlornatrium ab; das Additionsproduct scheint also in Benzol ein wenig löslich zu sein und sich in dieser Lösung von selbst zu spalten.

Zum Schluss sei noch in Kürze das Verhalten des Sulfurylchlorids zu einigen anderen, dem Urethan ähnlichen Körpern erwähnt. Kocht man 2 Mol. Nitrourethankalium, in Benzol suspendirt, mit 1 Mol. Gew. Sulfurylchlorid, so entweicht schweflige Säure und auch etwas Salzsäure. Ist die Reaction nach ca. einer Stunde vorüber, so besteht der im Benzol befindliche Niederschlag aus anorganischen Salzen, während sich beim Einengen des Benzols freies Nitrourethan ausscheidet. Für diese Umwandlung des Nitrourethankaliums in Nitrourethan gibt es wohl nur die Erklärung, dass das Sulfurylchlorid, auf die Aethylgruppe, nicht aber auf das Kaliumatom des Nitrourethans einwirkend, ein Quantität Salzsäure erzeugt, durch die das Kaliumsalz in die freie Säure umgewandelt wird.

Zwischen Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, und Sulfurylchlorid wurde beim Siedepunkt des Letzteren keine Reaction beobachtet.

Ebenso blieb der Stokes'sche **Amidophosphorsäurediphenylester**¹⁾, $\text{NH}_2\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, beim Kochen mit **Sulfurylechlorid** in **Chloroformlösung** unverändert.

Bern, Anorganisches Universitätslaboratorium.

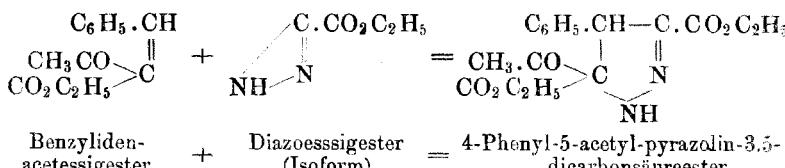
117. Eduard Buchner und Heinrich Schröder:

Dérivate des 1.2-Pyrons oder Cumalins aus Pyrazolinen²⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]
(Eingegangen am 13. Februar 1902; vorgetr. in der Sitzung am 20. Jan. von
Hrn. E. Buchner.)

Pyrazolin carbonsäureester spalten, sofern sie nicht am Stickstoff substituirt sind, nach den Untersuchungen von Buchner und seinen Mitarbeitern beim Erhitzen glatt den gesamten Stickstoff ab und liefern Trimethylenderivate. Von geeigneten Acetylpyrazolin carbonsäureestern ausgehend, konnte man auf diesem Wege vielleicht zu Carbonsäuren des Acetyltrimethylens gelangen, also zu Trimethylenderivaten mit dem Ringe benachbarter Carbonylgruppe. Solche Körper haben an Interesse gewonnen, seitdem Adolph Baeyer eine derartige Atomgruppierung im Caron nachgewiesen hat. Das Acetyltrimethylen selbst, sowie die 1.1-Acetyltrimethylene carbonsäure sind schon bekannt; der oben skizzirte Weg versprach aber zur 1-Acetyltrimethylene-2-carbonsäure, bezw. nahen Abkömmlingen derselben, zu führen. So konnte z. B. das Additionsproduct von Benzylidenacetessigester (α -Acetyl zimmtsäureester) und Diazoessigester, der Phenylacetylpyrazolin dicarbonsäureester, voraussichtlich einen 1-Phenyl-2-acetyltrimethylene-2.3-dicarbonsäureester liefern.

Wie schon Buchner und A. Papendieck³⁾ gezeigt haben, verläuft nun der erste Theil dieser Reactionen, die Synthese des Pyrazolinderivates, ohne Schwierigkeit entsprechend den Formeln:



Auch die Stickstoffabspaltung beim Destilliren erfolgt in gewohnter Weise. Wie sich aber bei näherer Untersuchung heraus-

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 198.

²⁾ Vergl. die Inauguraldissertation von H. Schröder, Berlin 1902.

³⁾ Diese Berichte 28, 221 [1895].