

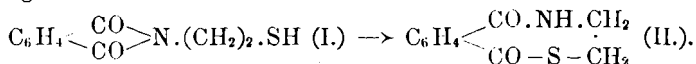
105. Werner Mylius:

Über einige Abkömmlinge des γ - und β -Mercaptopropyl-amins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. März 1916.)

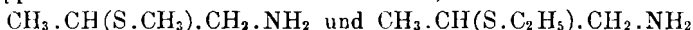
S. Gabriel und J. Colman¹⁾ haben vor einiger Zeit mitgeteilt, daß β -Mercaptoäthyl-phthalimid (I.) sich in eine isomere, ringförmig konstituierte Base, das β -Mercaptoäthyl-phthalaminsäureanhydrid (II.) umlagern läßt:



Auf Anregung des Hrn. Geheimrat Gabriel habe ich geprüft, ob die entsprechenden Propylverbindungen, d. h. β - und γ -Propylmercapto-phthalimid, einer ähnlichen Isomerisation fähig wären.

Diese Versuche waren von Erfolg begleitet.

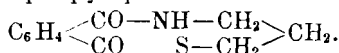
Im zweiten Teile der Arbeit sind zwei Basen beschrieben, welche aus dem β -Mercaptopropyl-amin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, hervorgehen, wenn der Sulfhydryl-Wasserstoff durch Methyl bzw. durch die Äthyl-Gruppe ersetzt wird. Von diesen Aminen, welche also die Formeln:



besitzen, verdient das erste dadurch ein gewisses Interesse, daß es mit dem von W. Schneider²⁾ zuerst dargestellten γ -Aminopropylmethyl-sulfid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{S}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, isomer ist, welches in Form seines Sulfons, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, an dem Aufbau des im Goldlacksamen enthaltenen Senföls »Cheirolin« beteiligt ist.

Bevor ich nun an die Beschreibung der einzelnen Versuche gehe, sei es mir noch gestattet, Hrn. Geheimrat Gabriel für seine gütige Förderung und Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

I.

 γ -Mercaptopropyl-phthalaminsäureanhydrid,

Das Ausgangsmaterial bildete nicht das käufliche γ -Brompropylphthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$, sondern das wohlfeilere γ -Chlorpropyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, welches (mit ein wenig Brompropyl-phthalimid verunreinigt) zuerst von Seitz³⁾ dargestellt wurde.

Ich verfuhr unter Abänderung der von Seitz gegebenen Vorschrift folgendermaßen:

20 g Phthalimid-Kalium wurden, mit 25 g Trimethylenchlorobromid innig gemischt, 7 Stunden im Ölbad auf 138° erhitzt und lieferten

¹⁾ B. 45, 1643 [1912]. ²⁾ A. 375, 207 [1910]. ³⁾ B. 24, 2628 [1891].

eine honigfarbene Schmelze. Nach dem Abblasen des überschüssigen Chlorobromids hinterblieb ein bräunliches Öl, das bald erstarrte; aus Alkohol umkrystallisiert schmolz das Produkt bei 67–68°. Ausbeute: 19 g.

Es liegt also anscheinend die reine Chlorverbindung vor¹⁾.

19 g Halogenkörper wurden in 45 ccm Alkohol mit einer Lösung aus 19 g Kaliumxanthogenat (theoretisch 13 g) in 120 ccm Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht, wobei Chlorkalium ausfiel. Alsdann wurde der Alkohol durch Wasserdampf verjagt und das hintergebliebene gelbe Öl ausgeäthert.

Der Äther hinterließ beim Verdunsten 16 g Öl; da es nicht krystallisierte, wurde auf die Analyse des offenbar vorliegenden γ -Phthalamidopropyl-xanthogenats, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3S.CS.OC_2H_5$, verzichtet.

Im Schliffkolben mit 40 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (bei 2° gesättigt) auf dem Wasserbad unter Umschwenken auf 70–80° erwärmt, gab es unter starkem Schäumen eine Lösung, die man nach dem Abkühlen mit der doppelten Menge Wasser verdünnte.

Eine sofort entstandene gelbe Emulsion wurde durch Schütteln zusammengeballt (B) und das Filtrat (A) im Vakuum bei 60° bis zur Trockne eingedampft, wobei ein harzdurchsetzter, brauner, krystallisierter Rückstand verblieb, der durch Aufkochen mit Essigester entfärbt wurde. Ausbeute: 8.4 g.

Der Körper ist sehr leicht in Wasser löslich und schießt aus Alkohol + Essigäther in 4- und 6-eckigen Täfelchen vom Schmp. 216–217° an. Der Schmelzpunkt schwankt ein wenig mit der Schnelligkeit des Erhitzens. Er ist das Bromhydrat, $C_{11}H_{11}NSO_2.HBr$, der gesuchten Base.

108.4 mg Sbst.: 174.2 mg CO_2 , 44.4 mg H_2O . — 157.2 mg Sbst.: 6.9 ccm N (16°, 758 mm). — 157.3 mg Sbst. (bei 100° getr.): 97 mg AgBr. — 118.1 mg Sbst.: 92.1 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_2NSBr$. Ber. C 43.69, H 4.00, S 10.58, N 4.63, Br 26.45.
Gef. » 43.82, » 4.58, » 10.71, » 5.11, » 26.24.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}O_2SN.HCl$, ist leicht wasserlöslich und krystallisiert aus Alkohol + Essigester in farblosen 4-kantigen Prismen vom Schmp. 203–204°.

Auch hier hängt der Schmelzpunkt etwas von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab.

138.7 mg Sbst.: 76.6 mg AgCl.

$C_{11}H_{11}O_2SN.HCl$. Ber. Cl 13.76. Gef. Cl 13.66.

Das Chloroplatinat, $C_{11}H_{11}O_2SN, H_2PtCl_6$, besteht aus länglichen, in Wasser sehr schwer löslichen, orangeroten Tafeln vom Schmp. 192–193°.

Ber. Pt 22.90. Gef. Pt 22.88.

¹⁾ Gabriel, B. 38, 2396 [1905].

Das Pikrat, gelbe lange Nadeln (Schmp. 159—160°, unter Schäumen), ist in Alkohol und Wasser schwer löslich.

145.6 mg Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{11}H_{11}O_2NS, C_6H_5(NO_2)_3.OH$. Ber. N 12.44. Gef. N 12.67.

Das Kaliumsalz fällt durch 33-proz. Kalilauge aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Bromhydrats in atlasglänzenden Krystallschuppen, die zur Analyse abgesogen, in Alkohol gelöst und durch Äther in farblosen, leicht wasserlöslichen Nadeln gefällt wurden.

157.8 mg Sbst.: 52.8 mg K_2SO_4 .

$C_{11}H_{10}O_2SNK$. Ber. K 15.08. Gef. K 15.01.

Das Nitrosamin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-N(NO).CH_2 \\ CO \quad S.CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$, fällt aus der Lösung des Bromhydrats auf Zusatz von Essigsäure und Kaliumnitrit als weiche, rasch erhärtende, gelbliche Masse und schießt aus mäßig warmem Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmp. 121—122° (Zersetzung) an.

144.5 mg Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{11}H_{10}O_3SN_2$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.14.

Es löst sich leicht in Aceton, Essigester, Benzol, sehr schwer in Ligroin. Von warmer Kalilauge wird es, wie das niedrigere Homologe, unter Schäumen (Stickstoff) und Entwicklung eines widerlichen Geruchs zersetzt.

Produkt (B).

Das oben erwähnte gelbliche Nebenprodukt (B) erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Es wurde mit wenig Alkohol fein zerrieben und auf Ton gestrichen, wobei eine fast farblose Masse hinterblieb. Ausbeute: 3.3 g.

Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, liefert sie lange dreikantige Prismen vom Schmp. 156—157°, löst sich sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aceton und Äthylalkohol und sehr schwer in Holzgeist. Mit alkoholischer Sublimatlösung gibt sie eine Fällung spitzer Nadeln.

Nach den Analysen liegt ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. γ -Mercaptopropyl-phthalaminsäureanhydrid — H_2O , vor.

$[C_8H_4O_2.NH.(CH_2)_3.S] - H_2O$.

$C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$.

Ber. C 62.27, H 4.72, S 15.10, N 6.60.

Gef. » 62.03, 62.25, 62.68, » 5.02, 5.07, 5.11, » 15.13, 15.20, » 6.78.

Die Formel wird gestützt durch eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedepunktmethode in Aceton ausgeführt den Wert 403 ergab (theoretisch 424).

Die Spaltung, welche der Körper erfuhr, als 1 g mit 5 ccm rauchender Salzsäure und 5 ccm Eisessig im Rohr 4 Stunden im Cu-

molbad erhitzt wurde, entsprach der oben angenommenen Formel, denn als Produkte wurden erhalten: Phthalsäure und γ -Mercaptopropylamin-chlorhydrat, $\text{SH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Eine alkoholische Lösung des fraglichen Körpers (B) entfärbte bei gewöhnlicher Temperatur Jod nicht, dagegen trat beim Kochen allmähliche Entfärbung ein.

Die Lösung schied hierauf beim langsamen Abkühlen farblose, nadelförmige Krystalle ab, welche sich als γ -Diphtthalimidopropyl-disulfid, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S}-]_2$, erwiesen, das bei $96-97^\circ$ schmilzt, nicht bei $90-91^\circ$ wie Lehmann (B. 27, 2172 [1894]) angibt.

Löst man 3 g des fein pulverisierten Körpers B in 3 ccm bei 2° gesättigter Bromwasserstoffsäure und läßt über Nacht stehen, so scheiden sich grobe, farblose Krystalle ab (2.8 g), welche aus dem bei $216-217^\circ$ schmelzenden Bromhydrat des γ -Mercaptopropyl phthalaminsäureanhydrids bestehen.

Verhalten der Salze des γ -Mercaptopropyl-phthalaminsäureanhydrids. Das im Folgenden beschriebene Verhalten des Bromhydrats dürfte auch für die anderen Salze der Base maßgebend sein. Der Hauptunterschied zwischen diesem Salz und dem entsprechenden Äthyl-Homologen besteht in dem Verhalten gegen Wasser.

Während letzteres in wäßriger Lösung offenbar recht beständig ist, hält sich das Bromhydrat der Trimethylenbase nur kurze Zeit unverändert.

Seine klare Lösung trübt sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Aufkochen in wenigen Minuten unter starker Abscheidung eines farblosen Öls, das nach einiger Zeit krystallisiert und aus γ -Mercaptopropyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SH}$, vom Schmp. $46-47.5^\circ$ besteht.

Offenbar wird also durch die Vergrößerung des Ringes um eine Methylen-Gruppe die Stabilität der Schwefelbase erheblich vermindert.

Bei der Unbeständigkeit des Bromhydrats war zu erwarten, daß die freie Base selbst sich ebenfalls rasch umlagern würde.

Dies war in der Tat der Fall, aber eine Umwandlung erfolgte auch noch in einer anderen Richtung, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

Verhalten der freien Base. Zunächst wurde festgestellt, daß die Base im Gegensatz zum Äthylkörper aus der wäßrigen Lösung ihres bromwasserstoffsäuren Salzes durch Natriumacetat nicht abgeschieden wird, also offenbar leicht wasserlöslich ist.

Als nun 1 g Bromhydrat in Methylalkohol mit 3.8 ccm Na-Methylat in Methylalkohol (2 g Na auf 100 ccm Holzgeist enthaltend) versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt wurde, ver-

blieb neben Bromnatrium ein farbloser Sirup, der sogleich mit wenig Wasser versetzt wurde.

Es schied sich ein farbloses Öl ab (C), das sich auch auf Zusatz von Salzsäure nicht löste. Die abfiltrierte Flüssigkeit lieferte mit Kaliumnitrit 0.3—0.4 g Nitrosamin, enthielt also noch etwas unzeretzte Base.

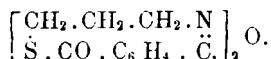
Aus dem Öl (C) ließ sich mittels Methylalkohols als schwer löslicher Anteil das Produkt B vom Schmp. 156—157° und als leicht löslicher γ -Mercaptopropyl-phthalimid (Schmp. ca. 48°) isolieren.

Sucht man sich von der Struktur des Nebenprodukts B, das der Bruttoformel nach aus 2 Mol. Base — 1 H₂O gebildet erscheint, ein Bild zu machen, so ist zu berücksichtigen, daß der Körper in alkoholischer Lösung Jod bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärbt, also wohl keine —SH-Gruppe enthält.

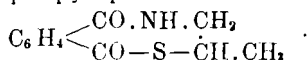
Es bleibt demnach nur übrig, anzunehmen, daß ein Anhydroprodukt der cyclischen Anhydridbase vorliegt, welches keine SH-Gruppe enthält.

Allerdings muß es unentschieden bleiben, von welchen Stellen der beiden Moleküle die Elemente des ausgetretenen Moleküls H₂O herrühren. Angesichts der leichten Wiederaufspaltbarkeit dürfte die Kondensation wohl kaum unter Einwirkung einer CH₂-Gruppe auf eine CO-Gruppe vonstatten gegangen sein, wobei natürlich eine Kohlenstoffbindung —C=C— hätte entstehen müssen.

Eher könnte man sich für eine Formel folgender Gestalt entscheiden:



β -Mercaptopropyl-phthalaminsäureanhydrid,

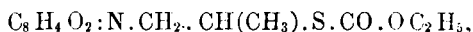


Versuche, diesen Körper nach Maßgabe der in der Äthylreihe beschriebenen Umsetzungen¹⁾ entweder aus β -Rhodanpropyl-phthalimid²⁾ oder aus dem β -Phthalimidopropyl-xanthogenat (das nur als Öl erhalten und daher nicht isoliert wurde) oder aus der β -Mercaptopropyl-phthalaminsäure, CO₂H · C₆H₄ · CO · NH · CH₂ · CH(SH) · CH₃ (aus Essigester in Prismen vom Schmp. 136—137° anschließend) durch Behandlung mit Bromwasserstoff zu gewinnen, ergaben bestenfalls nur Spuren der gewünschten Base, die als Nitrosamin nachzuweisen war.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, B. 45, 1646 ff. [1912].

²⁾ Seitz, B. 24, 2628 [1891].

Ein Erfolg wurde erst erzielt, als ich statt Phthalimidopropyl-xanthogenat, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(CH_3).S.CS(OC_2H_5)$, eine Substanz in Anwendung brachte, die statt der Gruppe $.CS.$ ein Carbonyl $.CO.$ enthält, d. i. α -Phthalimidopropyl- β -thiokohlensäureester:



der aus Chlorkohlensäureester und β -Mercaptopropyl-phthalimid bereitet wurde.

Da jedoch letzteres nach Seitz (l. c.) nur in sehr unbefriedigender Ausbeute entsteht, benutzte ich folgende verbesserte

Darstellung des β -Mercaptopropyl-phthalimids.

Mercaptomethyl-thiazolin, das aus rohem β -Brompropylamin¹⁾ und Schwefelkohlenstoff leicht gewinnbar ist, läßt sich mit Salzsäure bei 150° im Rohr in 3 Stunden zu β -Aminopropyl-mercaptan aufspalten²⁾. Da aber die Röhren wegen der gleichzeitig auftretenden Gase (CO_2 und H_2S) nur eine geringe Beschickung vertragen, wurde das Thiazolin im offenen Gefäß mit 20 Tln. Salzsäure von 20 % gekocht, wobei die Spaltung allerdings 100 Stunden erforderte. Nach Verdunsten des Kolbeninhalts verblieb salzsaures β -Aminopropyl-mercaptan. Dies Salz gibt mit der äquimolaren Menge Phthalsäureanhydrid auf 150 bis schließlich 180° erhitzt, unter Entwicklung von Wasser und Chlorwasserstoff, das gewünschte Mercaptopropyl-phthalimid.

α -Phthalimidopropyl- β -thiokohlensäureester,



8 g β -Mercaptopropyl-phthalimid in 30 ccm Methylalkohol werden mit 41.6 ccm einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm Holzgeist und dann mit 4—5 g (ber. 3.6 g) Chlorkohlensäureäthylester versetzt; es fällt Kochsalz aus und die alkalische Reaktion verschwindet.

Durch Wasser scheidet sich ein bald erstarrendes Öl (10 g) aus.

Aus Äthylalkohol krystallisiert das Produkt in farblosen unregelmäßigen Platten vom Schmp. 111.5—112.5°, löst sich leicht in Essigester und Aceton, schwerer in Ligroin.

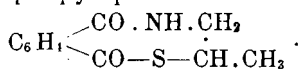
121 mg Sbst.: 98.8 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{15}O_4NS$. Ber. S 10.94. Gef. S. 11.22.

¹⁾ C. Uedinck, B. 32, 967 [1899].

²⁾ S. Gabriel und E. Leupold, B. 31, 2838 [1898].

β -Mercaptopropyl-phthalaminsäureanhydrid,



20 g Ester wurden mit 275 ccm Bromwasserstoffsäure ($D = 1.49$) im Schliffkolben am Rückflußkühler unter Schütteln bis zur völligen Lösung gekocht (ca. $1\frac{1}{4}$ Stunde).

Nach dem Abkühlen wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, von geringer harziger Trübung filtriert und das Filtrat bei $50-60^\circ$ im Vakuum völlig eingedampft.

Beim Aufnehmen mit wenig Wasser hinterblieben 3 g Phthalsäure. Also war ein Teil der Verbindung weitergehend zersetzt worden.

Die abfiltrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Natriumacetat allmählich als rasch krystallisierendes farbloses Öl die gesuchte Base ab.

121.1 mg Sbst.: 125 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S. 14.48. Gef. S 14.18.

Sie schmilzt bei 131° , scheidet sich aus Essigester in langen Prismen, aus heißem Wasser in quadratischen Täfelchen ab, löst sich leicht in Methyl- oder Äthylalkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Petroläther und Ligroin. Ihre wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier kräftig¹⁾.

Alkoholische Jodlösung wird weder in der Kälte, noch in der Wärme entfärbt.

Wird die Base mit der 8—10-fachen Menge Wasser aufgeköcht, so entsteht eine klare Lösung, die sich bei weiterem Kochen bald trübt, indem ein farbloses, bald erstarrendes Öl ausfällt, das aus β -Mercaptopropyl-phthalimid besteht.

Das Bromhydrat entsteht beim Abdampfen der Imidbase mit wenig überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, schmilzt bei $219-220^\circ$, krystallisiert in 4-kantigen, farblosen Prismen, aus absolutem Alkohol + Essigester und löst sich spielend in Wasser.

176.2 mg Sbst.: 111.4 mg AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NSBr}$. Ber. Br 26.45. Gef. Br 26.90.

Das Chlorhydrat erscheint aus Alkohol und bildet farblose, federartige Krystallbüschel vom Schmp. 198° .

121.8 mg Sbst.: 70 mg AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NSCl}$. Ber. Cl. 13.76. Gef. Cl 14.21.

Das Chloroplatinat, orangerote, rhombische Platten, die sich sehr schwer in Wasser lösen und bei 211° unter heftigem Schäumen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

¹⁾ Ebenso verhält sich die Äthylbase, was von Gabriel und Colman nicht erwähnt wird.

170.6 mg Sbst.: 38.6 mg Pt.

$C_{11}H_{11}O_2NS, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.90. Gef. Pt 22.62.

Das Pikrat krystallisiert in schwer löslichen, vierkantigen, gelben Prismen vom Schmp. 167°.

122.3 mg Sbst.: 65.4 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}O_2NS, C_6H_3N_3O_7$. Ber. S 7.12. Gef. S 7.34.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich sofort als schwach gelbliche krystallinische Masse ab, wenn man die angesäuerte Lösung des Brom- oder Chlorhydrats mit Kaliumnitrit versetzt. Aus Essigester schießt sie in rechteckigen, fast farblosen Tafeln vom Schmp. 145–146° an.

Sie löst sich sehr leicht in Aceton. Wie die verwandten Nitrosoderivate wird sie von heißer Kalilauge unter Schäumen (N) und Entwicklung eines widerlichen Geruchs zersetzt.

130 mg Sbst.: 124.1 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_3N_2S$. Ber. S 12.82. Gef. S 13.11.

Das Kaliumsalz fällt auf Zusatz von 33-prozentiger Kalilauge zu einer Lösung der Base in verdünnter Lauge; farbloses Öl, das bald zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Diese werden auf Ton abgesaugt und aus Alkohol, in dem sie sich spielend lösen, durch viel Äther wiederum als Öl ausgefällt, das nach kurzer Zeit fest wird.

Von Wasser wird die Verbindung sehr leicht aufgenommen.

0.2219 g Sbst.: 0.0751 g K_2SO_4 .

$C_{11}H_{10}O_2NSK$. Ber. K 15.08. Gef. K 15.18.

Methylierung. 1.2 g Base in 6–7 ccm heißem Methylalkohol wurden mit einem Überschuß von Jodmethyl (ca. 2 g statt 0.7 g) 2 Stunden im Wasserbade im Rohr auf 100° erhitzt.

Beim Vermischen der Flüssigkeit mit viel Essigester fiel allmählich ein schön krystallisiertes, farbloses Jodhydrat in Form von 4-kantigen, langen, schräg abgeschnittenen Prismen (1.5 g) aus. Schmp. 201–202° (nach Sintern von etwa 190° ab).

Die Krystalle lösten sich sehr leicht in Wasser und stellten offenbar ein Salz der gesuchten Base dar.

Das Pikrat entsteht durch Einwirkung des Jodhydrats in Wasser auf die berechnete Menge $\frac{1}{10}$ -Natriumpikrat-Lösung als ein dunkelgelbes Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Die schwer lösliche Verbindung erhält man aus heißem Alkohol in glänzenden, gelben, unregelmäßigen (meist fünfeckigen) Platten vom Schmp. 160–161° (Sintern von ca. 155° ab).

98.2 mg Sbst.: 51.2 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{13}O_2NS, C_6H_3N_3O_7$. Ber. S 6.90. Gef. S 7.16.

Die Base selbst ließ sich nicht isolieren. Sie ist Wasser gegenüber sehr unbeständig, indem sie sich anscheinend wie das von Ga-

brüel und Colman erwähnte Äthylmercapto-methyl-phthalaminsäure-anhydrid verhält und sich sogleich unter Aufspaltung des Moleküls in β -Mercaptopropyl-methyl-phthalaminsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_3$, verwandelt.

Versetzt man nämlich eine Lösung des Jodhydrats in wenig Wasser mit überschüssiger 33-prozentiger Kalilauge, so scheidet sich zwar zunächst ein farbloses Öl ab — offenbar die Base —, das aber nach wenigen Augenblicken wieder verschwindet.

II.

β -Phthalimidopropyl-methyl-sulfid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, wird erhalten, indem man 15 g Mercaptopropyl-phthalimid in Methylalkohol mit 78.5 ccm einer Lösung, die 2 g Natrium in 100 ccm Holzgeist enthält, und überschüssigem Jodmethyl aufkocht, dann den Alkohol verjagt und den Rückstand mit Wasser versetzt, wobei ein gelblich-weißes Öl ausfällt, das rasch krystallisiert (15 g).

Nach dem Verreiben mit wenig eiskaltem Alkohol auf Ton gestrichen, wird der Körper farblos; er löste sich sehr leicht in Äther, Chloroform, Essigester und Alkohol.

Aus Petroläther schießt er in Krystallen vom Schmp. 57—58° an.

114.5 mg Sbst.: 255.8 mg CO_2 , 56.3 mg H_2O . — 136.2 mg Sbst.: 131.3 mg BaSO_4 .

Ber. C 61.22, H 5.57, S 13.66.

Gef. » 60.93. » 5.50, » 13.24.

Zur Abspaltung der Phthalsäure wird die rohe Phthalylverbindung (aus 17 g Mercaptokörper) mit 7 g Natron in Wasser bis zur Lösung erwärmt, mit 50 ccm rauchender Salzsäure 40 Minuten gekocht und alsdann nach dem Übersättigen mit Alkali die entstandene Base abgeblasen, die sehr langsam (in 1—2 Stunden) übergeht. Das Destillat verbrauchte 61 (ber. 77) ccm *n*-Salzsäure zur Absättigung und gab eingedampft ein sirupöses Chlorhydrat, aus dem Kali die Base abschied. Sie siedet bei 158° unter 763 mm Druck, ist wasserhell, leicht beweglich, riecht aminartig und hat die Formel:



0.4283 g Sbst. verbrauchten 40.45 ber. 40.72 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. HCl. Ihre Dichte ist 0.959 resp. 0.966, bez. auf Wasser von 16° resp. 16.5°.

Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol, Essigester und Äther, nicht in jedem Verhältnis dagegen mit Ligroin und Petroläther, nimmt aus der Luft begierig Kohlensäure auf, reagiert stark alkalisch, greift Gummi an und liefert ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat.

Das Pikrat sintert von 132° an und schmilzt bei 133—134°.

121.9 mg Sbst.: 84 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₇N₄S. Ber. S 9.59. Gef. S 9.46.

Das Jodmethylat, CH₃.CH(SCH₃).CH₂.N(CH₃)₃J, stellt harte farblose Prismen dar, welche unter zuvorigem Erweichen bei 162—163° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und sich leicht in Wasser lösen.

131.8 mg Sbst.: 112.8 mg AgJ.

C₇H₁₈NSJ. Ber. J 46.13. Gef. J 46.26.

Das Senföl, CH₃.CH(SCH₃).CH₂.N:CS, wurde in üblicher Weise mittels Schwefelkohlenstoffs und Quecksilberchlorids bereitet und mit den Wasserdämpfen abgeblasen. Es bildet ein Öl, zeigt den typischen Senföl-Geruch und zersetzt sich größtenteils bei der Destillation.

C₅H₉NS₂. Ber. S 43.56. Gef. S 44.54.

Es vereinigt sich mit Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem Harnstoffderivat, C₆H₅.NH.CS.NH.CH₂.CH(CH₃).S.CH₃, einem bräunlichen Öl, das nach einer Woche unter Wasser krystallisierte.

0.1111 g Sbst.: 0.2153 g BaSO₄.

C₁₁H₁₆N₂S₂. Ber. S 26.69. Gef. S 26.62.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz er unscharf von etwa 48—53°.

β-Aminopropyl-methyl-sulfon. CH₃.CH(SO₂.CH₃).CH₂.NH₂.

3 g *β*-Aminopropyl-methyl-sulfid in ca. 50 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 7.8 g Ba(MnO₄)₂ (theor. 7.5 g) ebenfalls in 50 ccm Wasser unter Kühlung langsam versetzt, nun mit Wasser verdünnt und in der Hitze Kohlensäure eingeleitet, um das Barium zu fällen. Nach dem Eindampfen des Filtrats hinterblieb ein farbloser Sirup. Aus ihm wurde durch 33-prozentige Kalilauge das Sulfon als dickflüssiges gelbes Öl abgeschieden, das bei ca. 4 mm Druck um 140° fast farblos überging.

330.3 mg Sbst. erforderten zur Neutralisation 23.87 ccm n/10-HCl. Ber. für C₄H₁₁O₂SN 24.08 ccm n/10-HCl.

Die Base ist mit Wasser mischbar, erteilt ihm alkalische Reaktion, zieht Kohlensäure an, ist weniger beweglich als das Sulfid und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen.

Ihr Chlorhydrat schießt aus heißem Alkohol in kurzen, beiderseitig zugespitzten Nadeln an, die von 111—112° schmelzen.

85.4 mg Sbst.: 69 mg AgCl.

C₄H₁₂O₂SNCl. Ber. Cl 20.42. Gef. Cl 19.98.

Mit Goldchloridlösung liefert die Verbindung ein schwer lösliches Goldsalz in langen gelben Nadeln.

Das Pikrat krystallisiert aus wenig lauem Wasser in derben, schräg abgeschnittenen, goldgelben Prismen, welche ihr Krystallwasser auf dem Wasserbade unter Schmelzung abgeben, um dann wieder fest zu werden.

114.4 mg Subst.: 69.4 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₅N₄S. Ber. S 8.56. Gef. S 8.33.

Der Körper schmilzt wasserfrei nach starkem Sintern bei 160—161° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 164° klar wird.

Das Oxalat fällt durch Alkohol in farblosen Nadeln aus (Schmp. 181—182° unter Schäumen), die in Wasser sehr leicht löslich sind.

C₁₀H₂₄O₈N₂S₂. Ber. S 17.60. Gef. S 17.21.

β-Aminopropyl-äthyl-sulfid, CH₃.CH(S.C₂H₅).CH₂.NH₂, läßt sich in derselben Weise, wie die vorbeschriebenen Methyl-Verbindungen gewinnen, und zwar wurden 3 g Base, welche bei 756 mm zwischen 170—171° übergingen, aus 11 g β-Propylmercapto-phthalimid erhalten.

259.2 mg Subst. erforderten zur Neutralisation 21.73 ccm $\frac{N}{10}$ -HCl. Ber. für C₅H₁₃NS: 21.63 ccm $\frac{N}{10}$ -HCl.

Das Amin erinnert in seinem Verhalten außerordentlich an die homologe Methyl-Verbindung, auch am Geruch von ihm nicht zu unterscheiden.

Das Pikrat bildet Nadeln, die auf dem Wasserbade unter Abgabe von Krystallwasser schmelzen, um dann wieder fest zu werden. Die getrockneten Krystalle sintern stark von ca. 127° ab, sind bei 131—132° geschmolzen, bei 133° wird die Schmelze klar.

121.9 mg Subst.: 79.3 mg BaSO₄.

C₁₁H₁₆O₇N₄S. Ber. S 9.20. Gef. S 8.93.

106. J. v. Braun: Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. April 1916.)

Der Entdeckung der tertiären Amino-benzylalkohole hat mir unlängst¹⁾ die Möglichkeit gegeben, eine ganz neuartige Erscheinung auf dem Gebiet der sterischen Hinderung festzustellen: bei unsymmetrisch gebauten basischen Diphenylmethan-Derivaten, die mit Hilfe der tertiären Amino-benzylalkohole zugänglich geworden sind, kommen

¹⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3470 [1913].