

Der Verdacht wird nun immer stärker, daß vielleicht noch weitere Fälle von Chromoisomerie in die Kategorie der ungenauen Beobachtungen gehören.

Lausanne, 27. April 1916. Org. Laboratorium der Universität.

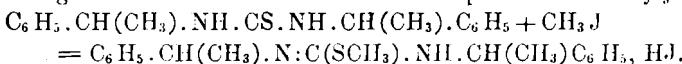
135. Erik Ohlsson: Die Additionsprodukte der Diphenäethyl-thiocarbamide mit Methyljodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 2. Mai 1916.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben J. M. Lovén und Verfasser gezeigt, daß bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf α -Phenäthylamin sowohl *racem.* als *meso*-Diphenäethyl-thiocarbamid entstehen, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden können. Das von Michaelis und Linow²⁾ erhaltene inaktive Diphenäethylthiocarbamid vom Schmp. 163° stellte sich als durch Mesiform etwas verunreinigte Racemform, Schmp. 165.5—166°, heraus. Auch die beiden optisch-aktiven Formen wurden von uns beschrieben. Auf Veranlassung von Prof. Lovén habe ich die Untersuchung dieser Stoffe fortgesetzt. Im Folgenden wird über die Additionsprodukte der verschiedenen Diphenäethylthiocarbamide mit Methyljodid und einigen daraus erhaltenen Substanzen berichtet.

Methyljodid wird schon bei Zimmertemperatur addiert, die Reaktion beansprucht jedoch dann mehrere Tage. Sie verläuft aber vollständig binnen einer Stunde bei der Siedetemperatur des Methyljodids:

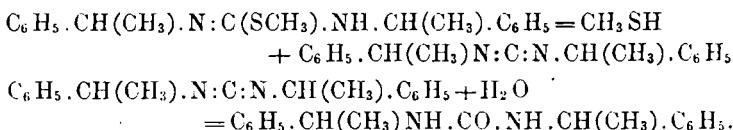


Die entstandenen Produkte sind jodwasserstoffsäure Salze von Phenäthylimido-phenäethyl-thiocarbaminsäure-methylestern oder *N*, *N'*-Di- α -phenäethyl-*S*-methyl-pseudoschwefelharnstoffen.

Die Basen dieser Salze sind ganz unerwartet stabil und leicht zu isolieren. Sie sind feste, farblose und gut krystallisierende Substanzen von alkalischer Reaktion, während die Salze neutral reagieren. Im festen Zustand sind die freien Basen unbegrenzt haltbar; in wäßrigem Alkohol gelöst, werden sie jedoch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme gespalten. Es entsteht dabei wahrscheinlich zuerst Carbobiphenäthylimid und Methylmercaptan. Jenes geht aber sogleich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Diphenäethylbarnstoff über³⁾:

¹⁾ B. 47, 1534 [1914]. ²⁾ B. 26, 2168 [1893].

³⁾ Vergl. über die entsprechenden Phenylverbindungen: Will, B. 14 1485 [1881].



Experimenteller Teil.

Addition von Methyljodid an Diphenäthyl-thiocarbamid.

In einem Kolben mit Rückflußkühlrohr werden 5 g Diphenäthyl-thiocarbamid mit 5 g Methyljodid, d. h. mit der zweifachen berechneten Menge übergossen. Die Reaktion tritt unter schwacher Wärmeentwicklung ein. Um vollständige Umsetzung zu erlangen, kocht man das Gemisch etwa eine Stunde im Wasserbade und erhält so eine klare, braungefärbte Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Salz in gelb bis braun gefärbten Krystallen ab. Die Ausbeute ist quantitativ. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol wird das Salz beinahe farblos erhalten.

Darstellung der freien Base.

5 g jodwasserstoffsaures Salz, in 25 ccm Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser versetzt. Die Base scheidet sich als kleine Tröpfchen aus, die bald zu einer ölichen Flüssigkeit zusammenfließen, die gewöhnlich binnen einigen Tagen in kleinen Prismen krystallisiert. Es ist doch anzuraten, unmittelbar die entstandene Emulsion zweimal mit 15 ccm Petroleumäther zu extrahieren. Bei der Verdunstung des Petroleumäthers scheidet sich die Base in großen, schönen, farblosen Tafeln ab. Ausbeute im letzten Falle fast quantitativ.

l-Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester.

Das jodwasserstoffsaure Salz, auf oben angegebene Weise dargestellt, schmilzt bei 144°.

2.631 g Salz, in Alkohol vom spez. Gew. 0.80 zu 25 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha_D = + 14^\circ 28'$: $[\alpha]_D = + 137.5^\circ$. — 0.6119 g Salz in Alkohol von spez. Gew. 0.80 zu 5 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha_D = + 16^\circ 57'$; $[\alpha]_D = + 138.5^\circ$. Spez. Drehungsvermögen im Mittel $[\alpha]_D = + 138.0^\circ$.

0.2739 g Sbst.: 15.6 ccm N₂ (18°, 764 mm). — 0.3229 g Sbst.: 0.1840 g BaSO₄ (nach Klason). — 0.2233 g Sbst.: 0.1237 g AgJ bei direkter Fällung mit AgNO₃.

C₁₈H₂₂N₂S, H.J. Ber. N 6.57, S 7.52, J 29.78.
Gef. * 6.58 * 7.83, * 29.94.

Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde teils durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid, teils durch Neutralisation der Base

mit Salzsäure erhalten. Es wird aus Wasser umkristallisiert, in welchem die Chloride im Gegensatz zu den Jodiden ziemlich leicht löslich sind. Schmp. 149.5°.

0.9148 g Salz, in Alkohol vom spez. Gew. 0.80 zu 25 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr $[\alpha]_D = +7^\circ 4'$; $[\alpha]_D = +193^\circ$.

0.1553 g Sbst.: 0.3647 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 16.3 ccm N₂ (19°, 753 mm). — 0.4216 g Sbst.: 0.2949 g BaSO₄, 0.1803 g AgCl (nach Klarson).

$C_{18}H_{22}N_2S$, HCl. Ber. C 64.53, H 6.93, N 8.37, S 9.58, Cl 10.59.
Gef. » 64.05, » 6.97, » 8.33, » 9.59, » 10.58.

Freie Base. Schmilzt aus Petroleumäther umkristallisiert, bei 68°.

1.037 g Base, in Alkohol vom spez. Gew. 0.80 zu 25 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha_D = +4^\circ 0'$; $[\alpha]_D = +96^\circ$.

0.2824 g Sbst.: 23.5 ccm N₂ (17°, 754 mm). — 0.2347 g Sbst.: 0.1841 g BaSO₄.

$C_{18}H_{22}N_2S$. Ber. N 9.39, S 10.75.
Gef. » 9.54, » 10.78.

d-Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester.

Das jodwasserstoffsäure Salz stimmt mit seinem optischen Antipoden überein. Schmp. 144°. Ebenso die freie Base. Schmp. 68°.

racem. Phenäthylimido-phenäthyl-thiocarbaminsäure-methylester.

Das jodwasserstoffsäure Salz, aus racemischem Diphenyläthylthiocarbamid und Methyljodid dargestellt, schmilzt etwas unscharf bei 121°.

0.2242 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{18}H_{22}N_2S$, H.J. Ber. N 6.57. Gef. N 6.62.

Das chlorwasserstoffsäure Salz, durch Neutralisation der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure erhalten, schmilzt unscharf bei 126°.

Freie Base. Gleiche Teile der *d*- und *l*-Base wurden in Petroleumäther gelöst. Bei Verdunstung des Petroleumäthers scheidet sich die Racembase in langen prismatischen Krystallen ab. Schmp. 88°.

meso-Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester.

Das jodwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 86°.

0.2058 g Sbst.: 0.1138 g AgJ.

$C_{18}H_{22}N_2S$, H.J. Ber. J 29.78. Gef. J 29.89.

Die freie Base ist sehr leicht löslich in Petroleumäther und schmilzt schon bei 39°.

Zersetzung der freien Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester.

In einem mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kölbchen wird 1 g *d*-Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und während 5 Stunden im Wasserbade beinahe bis zum Sieden erhitzt. Dann und wann wird ein langsamer Luftstrom durch das Kölbchen gesogen. Die durchströmende Luft wird dann durch eine Waschflasche mit einer verdünnten Lösung von Bleiacetat geleitet. Das beim Zerfall der Base entstandene Methylmercaptan wird vom Bleiacetat teilweise absorbiert.

Das Bleimethylmercaptid scheidet sich als ein zuerst gelber, dann brauner, deutlich krystallinischer Niederschlag aus.

0.1341 g Sbst.: 0.1285 g PbSO₄ (bei Abrauchen mit Schwefelsäure).
Pb(SCH₃)₂. Ber. Pb 69. Gef. Pb 66.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert der entstandene *d*-Diphenäthyl-harnstoff in langen, feinen Nadeln aus, die dem entsprechenden Thiocarbamid zum Verwechseln ähnlich sind, aber erst bei 210° schmelzen.

0.0933 g *d*-Diphenäthyl-harnstoff, in Alkohol vom spez. Gew. 0.80 zu 25 ccm gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr $\alpha_D = +28'$; $[\alpha]_D = +590$.

Auch die anderen drei Diphenäthylharnstoffe sind dargestellt. *l*-Diphenäthylharnstoff, aus der *l*-Base erhalten, schmilzt bei 210°.

0.1720 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₇H₂₀N₂O. Ber. N 10.45. Gef. N 10.41.

meso-Diphenäthyl-harnstoff schmilzt bei 153°, die Racemform, aus gleichen Teilen der *d*- und *l*-Form erhalten, bei 180°.

Die eingehendere Untersuchung dieser Substanzen wird demnächst unternommen.

Lund, April 1916

136. Walter Friedmann:

Einwirkung von Schwefel auf *n*-Octan unter Druck.

(Eingegangen am 5. Mai 1916.)

Markownikoff und Spady¹⁾ haben die Konstitution der »Naphthene« als hydrierte Benzolderivate dadurch bewiesen, daß sie denselben mit Hilfe von Schwefel Wasserstoff entzogen und sie in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt haben. Ihre Arbeitsweise bestand darin, daß sie Octonaphthen mit Schwefel in Einschmelz-

¹⁾ B. 20, 1851 [1887].