

liefert ein scharf bei 164° schmelzendes Pikrat und entspricht zweifellos der Formel X. Das daneben in untergeordneter Menge ($\frac{1}{4}$ d. h. 10% des Rohbasengemisches) gebildete Jodmethylat, das ein Abkömmling von XI sein muß, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, läßt sich gut umkrystallisieren und schmilzt dann bei 186°.

0.2363 g Sbst.: 0.1527 g AgJ.

$C_{16}H_{26}N_2$. Ber. J 35.33. Gef. J 35.0.

Es ist bemerkenswert, daß beim *N*-Äthyl-hexahydrocarbazol nicht nur die Gesamtausbeute an den Aufspaltungsprodukten gegenüber der Methylverbindung eine Vermehrung erfährt, sondern daß auch das relative Verhältnis der isomeren Basen X und XI ein anderes ist: es wird in der Methylreihe durch die Zahlen 3.6:8.4 d. h. 30:70 ausgedrückt, der Ersatz des *N*-Methyls durch *N*-Äthyl lockert also ganz bedeutend die Bindung des Stickstoffs an den hydroaromatischen Kern und festigt die Verknüpfung mit dem Benzolring.

234. Julius v. Braun und Paul Engelberts: Gemischte organische Sulfide und Bromcyan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. April 1923.)

Schon vor längerer Zeit stellte Cahours¹⁾ fest, daß Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, wenn man es im Rohr mit Bromcyan erwärmt, Methylrhodanid, $CH_3.SCN$, und Trimethylsulfoniumbromid, $(CH_3)_3S.Br$, liefert, was auf eine primär nach der Gleichung $(CH_3)_2S + BrCN = CH_3.SCN + CH_3.Br$ stattfindende Umsetzung schließen läßt. Daß dabei als Zwischenprodukt die Additionsverbindung, $(CH_3)_2(CN)S.Br$, auftritt, kann wohl nach Analogie mit dem in neuerer Zeit untersuchten Verhalten des Bromcyans gegenüber tertiären Aminen²⁾ und Arsinen³⁾ bestimmt angenommen werden. Für die Amine und Arsine hat sich nun herausgestellt, daß bei Gegenwart verschiedener organischer Reste am Stickstoff resp. Arsen, der Reaktionsverlauf im allgemeinen ein eindeutiger ist und die Reste in der Reihenfolge ihrer Haftfestigkeit, die ihrer Größe parallel läuft, abgelöst werden. Das ist insbesondere der Fall beim Stickstoff, wo die Verhältnisse sehr eingehend untersucht worden sind, und wo diese Gesetzmäßigkeit nur ganz selten (z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit des Allyl- und Benzylrestes⁴⁾) durchbrochen wird; nicht ganz so einfach scheinen die Verhältnisse bei den weniger eingehend untersuchten Arsen-Derivaten zu liegen, wo bemerkenswerterweise der Äthyl- und Propylrest nebeneinander als Äthylbromid und Propylbromid austreten. Da das Verhalten gegen Bromcyan die für die Valenzlehre wichtige Frage nach der Haftfestigkeit von Resten verschiedener Größe und Struktur zu beantworten in der Lage ist, haben wir als drittes Element neben dem Stickstoff und Arsen noch den Schwefel in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, um auch hier am Beispiel der gemischten Sulfide festzustellen, ob der Reaktionsverlauf ein eindeutiger ist und welchem Gesetz er gehorcht.

¹⁾ A. 90, 94 [1854].

²⁾ J. v. Braun, B. 33, 1438 [1900] und folgende Jahrgänge.

³⁾ H. Steinkopf, H. Donat und P. Jaeger, B. 55, 2597 [1922].

⁴⁾ vergl. weiter unten.

Das Ergebnis unserer mit den 5 Sulfiden:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, 2. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, 3. $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$.
4. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ und 5. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$

ausgeführten Versuche ist, was zunächst die drei ersten betrifft, ein sehr einfaches und deckt sich völlig mit dem in der Stickstoff-Reihe gefundenen. Butyl-propyl-sulfid spaltet ausschließlich Propylbromid, Propyl-äthyl-sulfid ausschließlich Äthylbromid, Äthyl-methyl-sulfid Methylbromid ab: die Haftfestigkeit eines gesättigten Restes am Schwefel ist also eine direkte Funktion seiner Größe. Wie benzyl-haltige tertiäre Basen verhält sich ferner das Methyl-benzyl-sulfid: es liefert ausschließlich Benzylbromid und Methylrhodanid, so daß der Benzylrest auch vom Schwefel genau wie vom Stickstoff lockerer gebunden wird als der kleinste gesättigte Rest. Eine, wenn auch nicht vollständige, Analogie mit dem Stickstoff kommt endlich bei dem Verhältnis des Allyl- und Benzylrestes zutage. Während sie vom Stickstoff, wenn sie beide zugegen sind, gleichzeitig abgelöst werden, jedoch so, daß der Allylrest die Hauptmenge ausmacht und der Benzylrest nur als untergeordneter Begleiter auftritt⁵⁾, kehrt sich beim Schwefel das Verhältnis um, und der Benzylkomplex wird aus dem Benzyl-allyl-sulfid in viel größerem Betrage als der Allylrest herausgespalten.

Im ganzen kann man demnach wohl sagen, daß ein fast vollständiger Parallelismus zwischen dem Schwefel und dem Stickstoff in bezug auf die relative Festigkeit besteht, mit der sie einzelne organische Reste an sich ketten. Wenn das Arsen, wie aus dem oben angeführten Äthyl-propyl-Versuch hervorzugehen scheint, sich als mehr abseits stehend erweist, so ist das zweifellos in seiner mehr metallischen Natur mitbegründet.

Beschreibung der Versuche.

Für die Synthese der fünf gemischten Sulfide benutzten wir als Ausgangsmaterial das Äthyl-, Benzyl- und *n*-Butylmercaptan. Während die beiden ersteren in genügend reiner Form sich im Handel befinden, stellten wir das dritte im Laboratorium dar, und zwar unter Verwendung des von dem einen von uns mehrfach schon benutzten Dithio-urethan-Verfahrens⁶⁾, welches, und das war hier besonders wichtig, die Mercaptane völlig frei von Sulfiden liefert.

Schüttelt man mit Alkohol überschichtetes dithio-carbaminsäures Ammonium mit der äquivalenten Menge *n*-Butylbromid, so findet allmählich eine Umsetzung statt. Wenn die gelben Blättchen des dithio-carbaminsäuren Salzes völlig verschwunden sind und man nur noch schneeweißes Ammoniumbromid erkennen kann, setzt man Wasser zu, wobei das *n*-Butyl-dithio-urethan, $\text{NH}_2 \cdot (\text{S}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, als ein beim Abkühlen sehr bald zu einer farblosen Krystallmasse erstarrendes Öl ausfällt. Die Verbindung, die sich in allen kristallinen Lösungsmitteln leicht löst, schmilzt sofort scharf ($46-47^\circ$) und erweist sich als rein. Ausbeute über 60% der Theorie.

0.1512 g Subst.: 13 ccm N (22° , 743 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NS}_2$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.79.

Beim Übergießen mit verd. Kalilauge (etwas über 2 Mol.) und schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade findet bald fast restlose Lösung statt. Man schüttelt die geringe Trübung mit Äther aus, fällt das Mercaptan mit

⁵⁾ B. 35, 1279 [1902].

⁶⁾ B. 35, 3368 [1902], 42, 4568 [1909].

verd. Säure, äthert aus und trocknet über Natriumsulfat. Es siedet vom ersten bis zum letzten Tropfen völlig konstant bei 99–100°. Ausbeute über 70% der Theorie.

Propyl-butyl-sulfid und Bromcyan.

Das noch nicht bekannte *n*-Propyl-*n*-butyl-sulfid wird aus Butylmercaptan (1 Mol.), Propylbromid (1 Mol.) und Natrium-äthylat (1 Mol.) durch Kochen in alkohol. Lösung gleich allen gemischten Sulfiden gebildet. Es siedet bei 153–155°, ist farblos, leichtbeweglich und besitzt den penetranten Geruch aller aliphatischen Sulfide.

0.1592 g Sbst.: 0.3738 g CO₂, 0.1752 g H₂O.

C₇H₁₆S. Ber. C 63.55, H 12.20. Gef. C 64.05, H 12.32

Bei Zimmertemperatur setzt es sich mit Bromcyan nicht merklich um. Erwärmt man es aber auf 60–70° (am besten im zugeschmolzenen Rohr), so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb und nach 1/2 Stde. ist die Reaktion beendet. Äther fällt nur eine minimale Spur einer Verbindung von quar-
tären Charakter aus. Destilliert man den Äther ab und wiederholt zur Entfernung des noch vorhandenen Bromcyans das Übergießen mit Äther und vorsichtige Abdestillieren 2–3-mal, so behält man einen flüssigen Rückstand, der sich durch fraktionierte Destillation leicht in zwei Teile zerlegen läßt: 1. 70–72° und 2. 173–175°. Fraktion 1. erweist sich ihrem Geruch und ihrer Zusammensetzung nach als reines *n*-Propylbromid:

0.2232 g Sbst.: 0.3388 g AgBr.

C₃H₇Br. Ber. Br 64.99. Gef. Br 64.61.

Fraktion 2. dagegen als Butylrhodanid, C₄H₉.SCN:

0.0864 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 743 mm).

C₄H₉NS. Ber. N 12.18. Gef. N 11.81.

Äthyl-propyl-sulfid und Bromcyan.

Aus Äthylmercaptan und Propylbromid dargestelltes Äthyl-propyl-sulfid (Sdp. 115–117°) reagiert mit Bromcyan unter ähnlichen Bedingungen wie die Propyl-butyl-Verbindung. Beim Öffnen des Rohres entweicht in Strömen das mit grüner Flamme brennende Äthylbromid. Der Rückstand siedet, nachdem mit Äther verdünnt, von einer geringen Trübung filtriert und der Äther abdestilliert worden ist, völlig konstant bei 161–163°, dem Siedepunkt des *n*-Propylrhodanids C₃H₇.SCN.

0.1257 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 748 mm).

C₄H₇NS. Ber. N 13.86. Gef. N 14.10.

Methyl-äthyl-sulfid und Bromcyan.

Aus Äthylmercaptan und Methyljodid dargestelltes Methyl-äthyl-sulfid vom Sdp. 67–68° reagiert mit Bromcyan auch nicht merklich bei Zimmertemperatur. Unter den vorhin geschilderten Bedingungen erhält man auch wiederum ein aus der Flüssigkeit in Strömen entweichendes, grün brennendes Gas und Äthylrhodanid vom Sdp. 140–141°.

Für die Beurteilung des Reaktionsverlaufs liegen die Verhältnisse beim Methyl-äthyl-sulfid insofern etwas ungünstig, als Methylbromid und Äthylbromid nebeneinander zu fassen und zu charakterisieren und die völlige Abwesenheit des Äthylbromids zu zeigen bei den hier in Betracht kommenden Mengen kaum möglich ist und es auf der anderen Seite, wie der folgende Versuch lehrt, nicht ganz ausgeschlossen erscheint, daß kleine Mengen Methylrhodanid beim Abdestillieren des Äthers entweichen und der Isolierung entgehen können. Wir möchten trotzdem, nachdem bei den zwei höheren Homologen sich der einheitliche Verlauf der Reak-

tion gezeigt hat, annehmen, daß auch beim Methyl-äthyl-sulfid nur der kleinere Rest als Bromid austritt; zum mindesten ist die mit einer Äthylbromid-Abspaltung verbundene Umsetzung nur untergeordnet.

Methyl-benzyl-sulfid und Bromcyan

Methyl-benzyl-sulfid vom Sdp. 91--92° unter 12 mm (aus Benzylsulfhydrat und Methyljodid) wurde, nachdem die Reaktion mit Bromcyan in der geschilderten Weise durchgeführt worden war, mit Äther versetzt, der Äther, nach dem Filtrieren von einer kleinen Trübung, abdestilliert und der kaum nach Bromcyan, dagegen stark nach Benzylbromid riechende, flüssige Rückstand mit etwas überschüssigem alkohol. Trimethylamin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die sehr bald sich bildende Krystallmasse durch Zusatz von Äther ausgefällt und aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Sie erwies sich nach ihrem Schmp. (229°) und Zusammensetzung als das reine Benzyl-trimethyl-ammoniumbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 Br$.

0.2389 g Sbst.: 0.1959 g Ag Br.

$C_{10}H_{16}NBr$. Ber. Br 34.73. Gef. Br 34.88.

Die Ausbeute daran ist fast quantitativ. Das Filtrat enthält konstant bei 130—132° siedendes Methylrhodanid:

0.1127 g Sbst.: 0.1340 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

C_2H_3NS . Ber. C 32.82, H 4.13. Gef. C 32.46, H 4.42,

dessen Ausbeute aber hinter der Theorie zurückbleibt: die Verbindung ist mit Ätherdampf etwas flüchtig, so daß beim wiederholten Abäthern ein Teil verloren gehen muß.

Allyl-benzyl-sulfid und Bromcyan.

Das noch nicht beschriebene Allyl-benzyl-sulfid bildet sich aus Benzylsulfhydrat, Allylbromid und Natrium-äthylat in alkohol. Lösung sehr schnell und glatt. Es siedet konstant unter 12 mm bei 121—122°.

0.1623 g Sbst.: 0.4329 g CO_2 , 0.1109 g H_2O .

$C_{10}H_{12}S$. Ber. C 73.09, H 7.37. Gef. C 72.77, H 7.64.

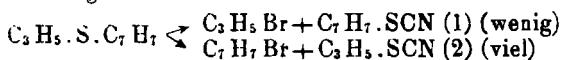
Nachdem die Umsetzung in der beschriebenen Weise vorgenommen und der Äther abdestilliert worden war, wurde zunächst von dem intensiv nach Benzylbromid riechenden, flüssigen Rückstand ein aliquoter Teil mit Trimethylamin behandelt. Die krystallinische, sich schnell bildende Verbindung zeigte hier einen unscharfen Schmp. (205—215°), erwies sich als hygroskopisch und offenbarte bei der Analyse deutlich die Beimengung einer dem Benzyl-trimethyl-ammoniumbromid gegenüber kohlenstoffärmeren Verbindung.

0.1943 g Sbst.: 0.1620 g Ag Br.

$C_{10}H_{16}NBr$. Ber. Br 34.73. Gef. Br 35.50.

$C_8H_{14}NBr$. Ber. Br 44.40.

Für die Isolierung der danach zu erwartenden Rhodanide 1 und 2



bestand die Schwierigkeit darin, daß Benzylrhodanid sich, wie wir uns an reinem Material überzeugten, weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Wasserstrahlpumpen-Vakuum unzersetzt destillieren läßt, absolutes Vakuum hingegen bei der Leichtflüchtigkeit der Allylverbindung nicht angewandt werden konnte. Wir verfahren schließlich so, daß wir das Umsetzungsprodukt 1. bei einem Druck von ca. 70 mm erhitzen, wobei um 85° eine Fraktion erhalten wurde, dann 2. weiter bei 18 mm erwärmen, wobei etwas

über 100° eine Fraktion übergang, und 3., als die Temperatur bis 130° gestiegen war, die Destillation unterbrachen. Der geringe dunkle Rückstand erstarrte nicht so vollständig wie reines Benzylrhodanid, gab aber mit $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ Benzylmercaptan und durch Oxydation mit Salpetersäure Benzaldehyd, enthielt also im wesentlichen Benzylrhodanid. Fraktion 2. erwies sich im wesentlichen als Benzylbromid, Fraktion 1. endlich, die etwas bromhaltig war und im übrigen stark nach Allylsenöl roch, wurde mit Trimethylamin von bromhaltigen Beimengungen befreit, mit Äther ausgezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie siedete fast der ganzen Menge nach beim Siedepunkt des Allylsenöls (150—152°), dessen Bildung an Stelle des Allylrhodanids bei der großen Umlagerungstendenz dieses letzteren ja selbstverständlich erscheint.

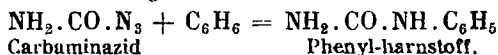
235. Th. Curtius: Einwirkung von Carbaminazid auf Malonester und auf Barbitursäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. April 1923.)

Nachdem ich mit G. Ehrhart festgestellt hatte¹⁾, daß Benzylazid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ auf *p*-Xylol, Cymol oder *N*-Dimethyl-anilin auch bei hoher Temperatur und unter Druck nicht unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung eines Anlagerungsproduktes einwirkt, daß dagegen Benzylazid und Malonester oder Methyl-malonester sich leicht unter Stickstoff-Abspaltung zu Benzylamino-malonester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, oder Methyl-benzylamino-malonester, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH})\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, vereinigen, habe ich das Azid der Carbaminsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, auf diese beiden Ester einwirken lassen.

Carbaminsäureazid kann zu den »starren« Säureaziden insofern gerechnet werden, als es niemals unter gleichzeitiger Umlagerung Stickstoff abgibt, sondern, wie ich 1917 in einem Vortrag über »starre« Säureazide vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gezeigt habe, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Entwicklung zu phenylierten Harnstoffen vereinigt:



Benzylazid wie Carbaminsäureazid bilden keine absolut starren Systeme, wie dies bei den Benzol-sulfonaziden, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}_3$, der Fall ist²⁾.

Benzylazid bildet außer dem starren Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ unter Stickstoff-Abspaltung, auch den starren Kohlenwasserstoff-Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}$ unter Stickwasserstoff-Abspaltung. Ferner ist es befähigt, eine selbständige gesättigte Verbindung unter Abspaltung von Stickstoff unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms zu geben, das Benzal-imin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NH}$.

Carbaminsäureazid liefert dagegen neben der eigentlichen starren Reaktion, welche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Entwicklung zur Bildung von Anlagerungsprodukten führt — eine Reaktion,

¹⁾ B. 55, 1559 [1922].

²⁾ siehe B. 55, 1571 Anm. [1922].