

ω -Acetyl- ω , ms , ω' -trimethyl-biuret: Aus 1 g Trimethyl-biuret und 1 ccm Acetylchlorid bei 100°. Schmp. etwa 165° (k. Th.).

0.0751 g Sbst.: 14.3 ccm N (150°, 753 mm).

$C_7H_{13}O_3N_3$. Ber. N 22.5. Gef. N 21.9.

Diese Acetylverbindung eignet sich weniger zur Charakterisierung des Trimethyl-biurets, da sie sich schlecht reinigen läßt. Mit Wasser zerfließt sie; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich; nur in Äther und Petroläther löst sie sich wenig.

Entsprechende Versuche, ω , ms , ω' -Triäthyl-biuret aus *symm.* Diäthyl-harnstoff und Äthylisocyanat zu erhalten, waren ergebnislos. Weder bei 100° noch bei 120 und 160° erfolgte Einwirkung; beim Aufarbeiten wurde fast die gesamte Menge Diäthyl-harnstoff zurückgehalten.

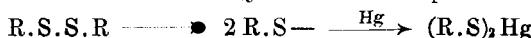
Breslau, Chem. Institut d. Universität.

**317. Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller:
Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Disulfide.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 3. Juli 1923.)

Bei seinen Untersuchungen über das Valenzproblem des Schwefels ist H. Lecher¹⁾ zu dem Schluß gekommen, daß Disulfide, wenigstens Diphenyldisulfid und *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid im Gegensatz zu ihren Formalanalogen, den Hexaaryl-äthanen und Tetraaryl-hydrazinen, keine oder doch keine nachweisbare Radikal-Dissoziation zeigen, und daß auch die Addition von Quecksilber an Disulfide unter Quecksilbermercaptid-Bildung am Disulfid-Molekül und nicht an einem durch Dissoziation entstandenen Radikal R.S— erfolgt, im Gegensatz zu der Annahme von v. Konek²⁾, der zwar eine Radikal-Dissoziation von Disulfiden an sich ebenfalls verneint, dieselbe jedoch im Falle der Reaktion von Quecksilber mit Antipyryl- bzw. Homo-antipyryldisulfid und ähnlichen Verbindungen unter dem Einfluß der chemischen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel im ersten Augenblick annimmt, worauf dann sofort Zusammenschluß der Radikale mit dem Quecksilber entsprechend dem Schema:



erfolgen soll.

Wir haben im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Reaktion zwischen Halogenalkylen und Kakodylen³⁾, als deren Formalanaloge die Disulfide ja ebenfalls angesehen werden können,



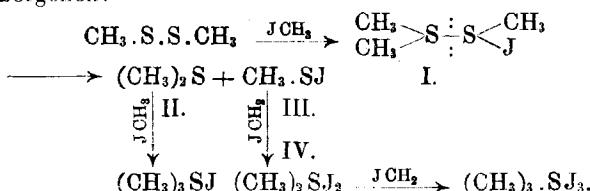
die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyl- und Diphenyldisulfid untersucht, und wenn Analogieschlüsse erlaubt sind, so werfen die erhaltenen Resultate auch etwas Licht auf die von Lecher und v. Konek durchgeföhrten Reaktionen.

Schon Davies⁴⁾ hat bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyldisulfid die Bildung von Trimethyl-sulfoniumjodid beobachtet; daneben entsteht aber, was jenem entgangen ist, schon in der Kälte

¹⁾ B. 48, 524, 1425 [1915]; 53, 577 [1920]. ²⁾ B. 53, 1666 [1920].

³⁾ Steinkopf u. Schwen, B. 54, 1437 [1921]. ⁴⁾ B. 24, 3548 [1891].

und selbst bei Anwendung unzureichender Mengen Jodmethyls Trimethyl-sulfoniumtrijodid, und zwar bilden sich beide Körper im molekularen Verhältnis 1 : 1. Die Reaktion verläuft also ganz analog der Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyle, wobei neben Tetraalkyl-arsoniumjodiden deren Trijodide entstehen. Und wenn dort die Reaktion so gedeutet wurde, daß sich zunächst unter Addition von einem Molekül Jodmethyl ein Derivat des 4-wertigen Arsens bildet, das sich leicht an der Arsenbrücke spaltet, und dessen Spaltstücke, tertiäres Arsin und sekundäres Halogenarsin, dann mit Jodmethyl weiterreagieren, so darf man wohl hier primär die Bildung eines Derivates des 3-wertigen Schwefels (I) annehmen, das die analoge Spaltung in Dialkylsulfid (II) und Alkylschwefeljodid (III) erleidet, die dann durch weitere Einwirkung von Jodmethyl in die Endprodukte übergehen:



Daß das hierbei intermediär augenommen Dimethylsulfid-dijodid (IV) durch Jodmethyl in der Tat unter den gleichen Bedingungen in Trimethyl-sulfoniumtrijodid übergeführt wird, ließ sich ebenfalls zeigen.

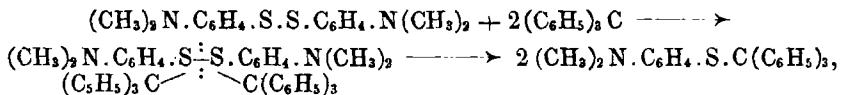
Diphenylsulfid reagiert mit Jodmethyl ganz erheblich schwieriger. Um den größten Teil desselben in Reaktion zu bringen, ist 30-stündiges Erhitzen auf 100° nötig. Das zeigt schon, daß bei den Reaktionen mit Jodmethyl nicht etwa unter dessen Einfluß eine Neigung zur Spaltung der Disulfide unter Bildung von freien Radikalen vorhanden ist entsprechend der oben angegebenen Annahme von v. Konek, denn dann müßte doch wohl das Phenylderivat leichter reagieren als das Methylderivat. Als Endprodukte erhält man hier neben dem Dimethyl-phenyl-sulfoniumtrijodid nicht das entsprechende Monojodid, sondern Methyl-phenyl-sulfid, da dieses, wie in einem besonderen Versuch festgestellt wurde, ebenso wenig mit Jodmethyl weiter zu reagieren vermag wie rein aromatische Sulfide.

Kakodyl gibt mit Brommethyl neben Tetramethyl-arsoniumbromid Trimethyl-arsin-dibromid, das nicht weiter mit Brommethyl reagiert⁵⁾. Auch Dimethylsulfid liefert dabei nur Trimethyl-sulfoniumbromid und kein Perbromid; das daneben zu erwartende Dimethyl-sulfid-dibromid ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

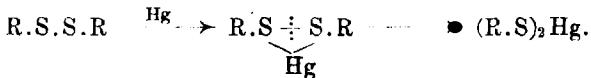
Verallgemeinert man die hier angegebenen Reaktionen, so kann man wohl annehmen, daß auch in anderen Fällen, in denen eine Aufspaltung der Disulfide erfolgt, primär Addition unter Bildung 3-wertigen Schwefels und erst sekundär Aufspaltung an der Schwefelbrücke erfolgt. Z. B. wird die von Lecher⁶⁾ durchgeführte Bildung von 1-[Dimethylamino-phenyl]-4-triphenylmethyl-sulfid aus [p-Dimethyl-anilino]-disulfid und Triphenylmethyl folgendermaßen verlaufen:

⁵⁾ Steinkopf u. Schwen, a. a. O., S. 1450.

⁶⁾ B. 48, 527 [1915].



und die Spaltung eines Disulfids, z. B. des Homo-antipyryldisulfids, durch Quecksilber nach v. Konek dürfte so zustande kommen:



Es handelt sich also nicht um eine Radikal-Dissoziation, d. h. um eine Spaltung in Radikale, sondern es zerfallen im Gegenteil durch Addition intermedial gebildete Radikale mit 3-wertigem Schwefel in beständige Produkte mit 2-wertigem Schwefel⁷⁾. Daß unter den besonderen Umständen der Anwesenheit von Quecksilberjodid unsymmetrische Addition von Jodäthyl an Diäthyl disulfid unter Bildung der Quecksilberjodid-Doppelverbindung des Diäthyl-thioäthyl-sulfoniumjodids [$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$], 2HgJ_2 eintreten kann⁸⁾, dürfte vielleicht seinen Grund darin haben, daß der ungesättigte Charakter der Schwefelatome durch die koordinative Anlagerung des Quecksilberjodids geschwächt und dadurch die ganze Additionsreaktion in andere Bahnen gelenkt wird.

Beschreibung der Versuche.

Dimethyldisulfid und Jodmethyl.

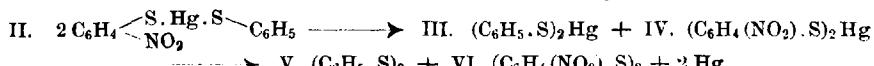
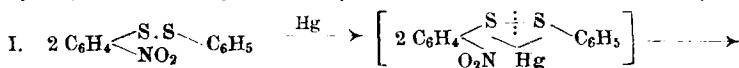
1 Mol. Dimethyldisulfid wurde mit mehr als 4 Mol. Jodmethyl 2—4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war dickflüssig, tiefdunkelbraun und hatte eine krystalline Substanz abgeschieden. Nicht in Reaktion getretenes Jodmethyl wurde abdestilliert und der Rückstand mit Essigester behandelt. Trimethyl-sulfoniumjodid blieb zurück; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Zersetzungspunkt je nach Art des Erhitzen bei 203—207°.

0.3909 g Sbst. verbrauchten 19.17 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃.

C₃H₉JS. Ber. J 62.19. Gef. J 62.20.

Beim Verdunsten des Essigesters hinterblieb Trimethyl-sulfonium-trijodid, das nach dem Umfällen aus Essigester-Äther Schmp. und Misch-

⁷⁾ Nach Lecher, B. 53, 583 [1920], gibt o-Nitro-diphenyldisulfid(I) mit Quecksilber in kochendem Xylol bzw. 200° heißem Benzol ein Gemenge von Diphenyldisulfid(V), o,o'-Dinitro-diphenyldisulfid(VI) und Quecksilber-o-nitro-phenylmercaptid(IV). Das verträgt sich sehr gut mit obiger Auffassung. Das zunächst zu erwartende gemischte Quecksilbermercaptid(II) wird sich nach den Arbeiten von Hilpert und Grützner, B. 48, 907 [1915], und Steinkopf, Bielenberg und Augestad-Jensen, A. 430, 41 [1922], besonders bei der hohen Temperatur in die symmetrischen Formen III und IV umlagern, und da bekanntlich Quecksilbermercaptide bei hoher Temperatur in Quecksilber- und Disulfide zerfallen, wird das Diphenylderivat anscheinend völlig, das wohl beständige Dinitrodiphenylderivat nur zum Teil (wie die Anwesenheit von Quecksilber-o-nitro-phenylmercaptid) im Reaktionsprodukt zeigt) in die Disulfide V und VI übergehen:



⁸⁾ Hilditch u. Smiles, Soc. 91, 1394 [1907]; C. 1907, II 1322.

Schmp. 39° zeigte. Die beiden Körper entstanden im Verhältnis 1 Monojodid : 2.16 Trijodid; für 1 Mol. : 1 Mol. berechnet 1 Monojodid : 2.24 Trijodid.

Die gleiche Spaltung vollzieht sich durch mehrtägiges Stehenlassen der Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur; verwendet man nur 2 Mol. Jodmethyl, so entstehen dieselben Produkte, indem ein Teil des Disulfids unangegriffen bleibt.

Dimethylsulfid-dijodid und Jodmethyl.

Das Dimethylsulfid-dijodid ließ sich nach der Angabe von Patein⁹⁾ aus Dimethylsulfid und Jod nicht in krystalliner Form gewinnen. Wir stellten es dar, indem wir Dimethylsulfoxid tropfenweise mit konzentrierter wäßriger Jodwasserstoffsäure versetzten, bis keine weitere Krystallbildung eintrat. Die jodfarbenen Krystalle wurden kurze Zeit auf Ton und dann etwa 1/4 Stde. im Exsiccator getrocknet und darauf sofort weiterverarbeitet. Schmp. 58—64° je nach Art des Erhitzens.

Die Krystalle zersetzen sich mit Wasser zu einer ölichen Flüssigkeit; sie sind in Essigester, Alkohol und Aceton löslich, lassen sich aber durch Eindampfen des Lösungsmittels infolge ihrer großen Zersetzungslöslichkeit kaum wiedergewinnen. Frisch bereitet riechen sie knoblauchartig; bald tritt aber der Geruch von durch Zersetzung entstandenen Jod auf. Während das Dimethylsulfid-dibromid nach Hantzsch¹⁰⁾ durch Wasser quantitativ im Sinne der Gleichung: $(\text{CH}_3)_2\text{S Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + 2\text{HBr}$ hydrolysiert wird, tritt dieser Zerfall beim Dijodid nur zur kleineren Hälfte ein, während die größere Hälfte des Jods sich mit Thiosulfat titrieren lässt:

0.3785 g Sbst. verbrauchten 14.14 ccm $n/_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{J}_2\text{S}$. Ber. J 80.38. Gef. J 47.44.

Anlagerung von Jodmethyl: 1 Mol. des Dijodids wurde mit 1 Mol. Jodmethyl 1 Stde. im Rohr auf 100° erhitzt. Das schmierige Reaktionsprodukt, das nach freiem Jod roch, hinterließ nach dem Verreiben mit Petroläther Trimethyl-sulfoniumtrijodid vom Schmp. und Misch-Schmp. 38.5°.

Dimethyldisulfid und Brommethyl.

1 Mol. Disulfid wurde mit mehr als 3 Mol. Brommethyl 4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Verarbeiten des Rohrinhaltes trat starke Reizwirkung ein. Die resultierende, weiße Krystallmasse wurde mit Essigester gewaschen, in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Weiße, zerfließliche Krystalle von Trimethylsulfoniumbromid vom Zersetzungspunkt 172°. Die wäßrige Lösung des reinen Körpers reagiert neutral, während die des Reaktionsproduktes sauer reagierte.

0.2118 g Sbst. verbrauchten 13.38 ccm $n/_{10}\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BrS}$. Ber. Br 50.95. Gef. Br 50.54.

Der Essigester hinterließ nach dem Verjagen einen kaum wahrnehmbaren flüssigen Rückstand, der mit Jodwasserstoffsäure eine minimale Menge eines dunkelfarbigen Körpers $((\text{CH}_3)_2\text{SJ}_2?)$ gab. Zur näheren Untersuchung war die Menge zu gering.

Diphenyldisulfid und Jodmethyl.

Diphenyldisulfid gewinnt man, wenn es sich um kleinere Mengen (5—10 g) handelt, am einfachsten und in völlig reiner Form, wenn man durch eine wäßrig-alkoholische Lösung von Thiophenol, die mit soviel wäßrigem Ammoniak versetzt ist, daß eben eine Trübung erscheint, solange Luft leitet, bis kein Disulfid mehr ausfällt.

⁹⁾ Bl. [2] 50, 205 [1888].

¹⁰⁾ B. 40, 1514 [1907].

Werden 1 Mol. Diphenyldisulfid und 4 Mol. Jodmethyl 4 Stdn. auf 100° erhitzt, so ist noch so gut wie gar keine Reaktion eingetreten. Nach 30-stündigem Erhitzen hinterblieb nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Jodmethyle ein schmieriger Rückstand, der bei längerem Verreiben mit Petroläther fest wurde und nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Äther stahlblaue, glänzende Krystalle des Dimethyl-phenyl-sulfoniumtrijodids, (C_6H_5) $(CH_3)_2S\cdot J\cdot J_2$, vom Schmp. 53.5° lieferte.

0.0965 g Sbst.: 0.1313 Ag J.

$C_8H_{11}J_3S$. Ber. J 73.27. Gef. J 73.53.

Bei der fraktionierten Destillation des Petroläthers stieg die Temperatur, nachdem aller Petroläther übergegangen war, rasch an, und es wurde eine geringe Menge einer bei 170—190° siedenden Fraktion erhalten, in der Methyl-phenyl-sulfid durch Oxydation mit Permanganat nachgewiesen wurde, wobei Methyl-phenyl-sulfon vom Schmp. und Misch-Schmp. 88° erhalten wurde.

Daß Methyl-phenyl-sulfid sich, wenigstens unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen, nicht mit Jodmethyl zu einem Sulfoniumjodid vereinigt, konnte durch 24-stündiges Erhitzen desselben mit Jodmethyl auf 100° gezeigt werden, wobei keine Spur einer Reaktion eintrat. Das Sulfid, das man nach Otto¹⁾ aus Thiophenol-Blei und Jodmethyl erhält, kann billiger gewonnen werden, wenn man statt des Jodmethyle Brommethyl verwendet und 5 Stdn. im Rohr auf 135° erhitzt.

318. Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller: Über Trichloracetimino-thiomethyläther.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 3. Juli 1923.)

Trichlor-acetonitril unterscheidet sich von allen bisher untersuchten Nitrilen dadurch, daß es nach Untersuchungen des einen von uns¹⁾ offenbar infolge der Anwesenheit der 3 Chloratome mit Methyl- und Äthyl-alkohol schon bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff sich zu den entsprechenden freien Iminoäthern verbindet, allerdings nur unter dem Einfluß gewisser katalytisch wirkender Substanzen, als deren einflußreichste Aceton erkannt wurde²). Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entstand dagegen nicht das Chlorhydrat des Iminoäthers, sondern dies zerfiel selbst bei tiefer Temperatur spontan in Trichlor-acetamid und Chlormethyl, eine Eigenschaft, die auch verschiedene andere negativ substituierte Iminoäther-Chlorhydrate zeigten³). Da Nitrile mit Mercaptanen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff sich leicht zu Iminothioäther-Chlorhydraten vereinigen⁴), lag der Gedanke nahe zu prüfen, ob Trichlor-acetonitril z.B. mit Methylmercaptan ebenfalls ohne Chlorwasserstoff zu reagieren vermöge, bzw. in welcher Weise die Einwirkung mit Chlorwasserstoff verlaufen würde.

1) B. 10, 939 [1877].

2) Steinkopf, B. 40, 1643 [1907].

3) Steinkopf u. Semmig, B. 53, 1149 [1920].

4) Pinner, Die Imidoäther, Berlin, 1892, 13, 61, 79.