

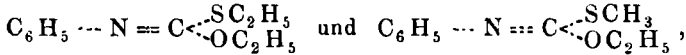
384. C. Liebermann und S. Natanson: Ueber das Para- und Orthotolylsulfurethan.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem ¹⁾ hat der Eine von uns nachgewiesen, dass dem Phenylsulfurethan eine andere, als die ihm bisher zugeschriebene

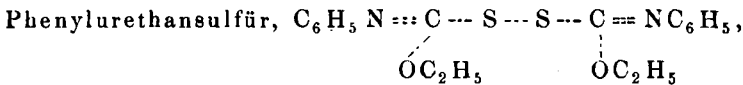
Formel: $C_6H_5 \text{---} N \text{---} C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown H \end{array} \text{---} OC_2H_5$ entweder selbst, oder doch in sei-

nen Derivaten zukommt. Dieser Nachweis beruhte darauf, dass am Phenylsulfurethan eine schwache Säurenatur deutlich erkannt werden konnte, welche diese Substanz befähigt, sich in Alkalien und in Barytwasser zu lösen und Salze zu bilden, von denen das Silber- $C_6H_5 \text{---} N \text{---} C \begin{array}{l} \diagup SAg \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$, Blei- $C_6H_5 \text{---} N \text{---} C \begin{array}{l} \diagup Spb \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$ und ein Quecksilberdoppelsalz, sowie der Aethyl- und Methyläther,

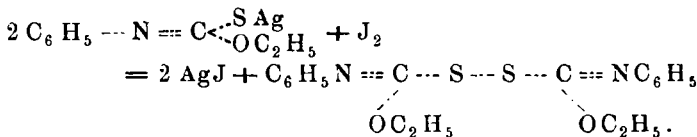


dargestellt wurden. Diese Letzteren endlich hatten durch ihren Zerfall mit Schwefelsäure, wobei Thiokohlensäureäther und Anilin entstehen, und mit Ammoniak, Anilin u. A., wobei sich Merkaptan bildet den Beweis für die obigen Formeln geliefert, in denen die Metallatome der Salze und die Alkylradikale der Aether mit Schwefel verbunden erscheinen.

Zur weiteren Bestätigung dieser Constitution des Phenylsulfurethans haben wir noch das



dargestellt. Es entsteht sehr leicht, wenn Phenylsulfurethansilber mit warmer alkoholischer Jodlösung übergossen wird, unter Entfärbung der letzteren und Abscheidung von Jodsilber. Das Verhältniss der reagirenden Substanzen entsprach genau der Gleichung:

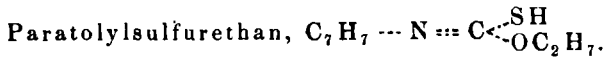


Die neue Substanz krystallisirt aus dem alkoholischen Filtrat beim Verdunsten in hübschen, farblosen, rhombischen Prismen, welche bei 102° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 682.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2S_2$
C	59.51 pCt.	60.00 pCt.
H	5.70 -	5.56 -
S	18.13 -	17.77 -

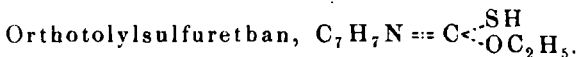
Vor allen Dingen musste uns daran liegen, an einigen homologen Sulfurethanen die in der Phenylreihe gemachten Erfahrungen zu bestätigen. Diese Versuche sind von uns in der Para- und Orthotolylreihe ausgeführt worden und haben genau dieselben Resultate wie in der Phenylreihe ergeben.



Diese bisher noch nicht dargestellte Verbindung wurde in der üblichen Weise aus Paratolylsenfölen gewonnen. Das Letztere bereitet man, wenn es sich um kleine Mengen handelt, wohl besser als nach der Vorschrift von Lachmann¹⁾, in der Weise, dass man Tolylsulfobarnstoff (5—6 g) mit der 4—5fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (2 H₂SO₄ auf 5 H₂O) 5—6 Stunden im Rohr auf 160° erwärmt. Man erhält so fast 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. In derselben Weise wird auch das Orthotolylsenfölen am besten dargestellt. Das Paratolylsulfurethan entsteht leicht beim Erhitzen von 3 Th. Tolylsenfölen mit 4 Th. absol. Alkohol bei 130°. Es bildet schöne, farblose, wasserklare Krystalle. Es schmilzt bei 87°.

Die sehr schönen Krystalle dieser Verbindung hat Hr. Dr. Arzruni zu messen gütigst übernommen, und wird der Eine von uns (N.) die Messungsergebnisse später in seiner Dissertation mittheilen.

	Gefunden	Berechnet
N	7.34 pCt.	7.17 pCt.



Dasselbe bildet ein Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt.

	Gefunden	Berechnet
C	61.23 pCt.	61.53 pCt.
H	6.98 -	6.66 -
N	7.34 -	7.17 -

Beide Tolylsulfurethane sind in verdünntem, kaltem Alkali schon in der Kälte löslich, wenn sie zuvor sehr fein gerieben worden sind; ebenso lösen sie sich in warmem Barytwasser und fallen aus diesen Lösungen beim Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken aus.

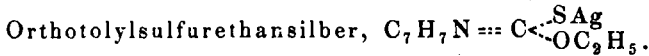
Die alkoholischen Lösungen beider Tolylsulfurethane geben auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung weisse Silberfällungen. Dabei

¹⁾ Inaug.-Dissert. Göttingen.

fällen sich äquivalente Mengen des Sulfurethans und der Silberlösung gegenseitig gerade aus. Man hält aber am besten das Urethan in geringem Ueberschuss, um einer späteren Zersetzung des Silbersalzes am Licht vorzubeugen.

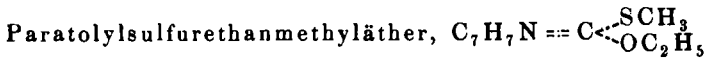


	Gefunden	Berechnet
Ag	36.12 pCt.	35.76 pCt.

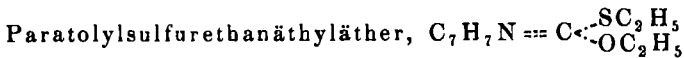


	Gefunden	Berechnet
Ag	35.96 pCt.	35.76 pCt.

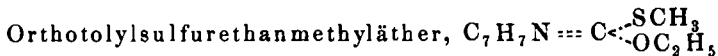
Die Aether der Tollylsulfurethane lassen sich auch hier sehr leicht rein erhalten, wenn man die obigen Silbersalze mit einer ätherischen Lösung der Alkyljodüre längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100° digerirt, den Rohrinhalt filtrirt und den zur Lösung angewandten Aether sowie das überschüssige Jodür auf dem Wasserbade verjagt. Die Methyl- und Aethyläther sind Oele, welche über 250° nicht ganz ohne Zersetzung destilliren.



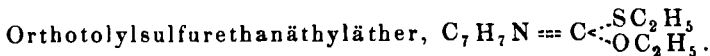
	Gefunden	Berechnet
C	62.87 pCt.	63.15 pCt.
H	7.39	7.18



	Gefunden	Berechnet
C	64.37 pCt.	64.58 pCt.
H	8.00	7.62



	Gefunden	Berechnet
C	72.94 pCt.	63.15 pCt.
H	7.03	7.18



	Gefunden	Berechnet
C	64.41 pCt.	64.58 pCt.
H	7.82	7.62

Die Aether können auch wie in der Phenylreihe durch Kochen des Tollylsulfurethans mit verdünnter Natronlauge und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler dargestellt werden. Dieser Weg empfiehlt sich, wo es sich um grössere Mengen derselben handelt. Sie werden dabei

indessen nicht leicht ebenso rein wie aus den Silbersalzen gewonnen, namentlich zerfallen sie bei zu lange fortgesetztem Kochen theilweise wieder unter Entweichen von Merkaptan und Bildung von Krystallen, welche wohl Ditolylharnstoff sind, da sie schwefelfrei sind und den für Ditolylharnstoff angegebenen Schmelzpunkt 250° besitzen. Dieselbe Zersetzung erleiden die Sulfurethanäther auch theilweise bei der Destillation.

Die Zersetzungsprodukte der Tolylsulfurethanäther haben wir nur an der Paraverbindung eingehender studirt. Paratolylsulfurethanäthyläther lieferte bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin auf 150° Merkaptan, das durch sein Blei- und Quecksilbersalz nachgewiesen wurde. Paratolylsulfurethan lieferte unter denselben Umständen Schwefelwasserstoff.

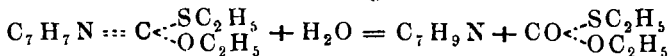
Als Paratolylsulfurethanäther mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wurde, bildete sich einmal neben Thiokohlensäureäther und schwefelsaurem Toluidin auch Schwefelwasserstoff. Ein zweites Mal wurde der Process vorsichtiger geleitet. 7 g Paratolylsulfurethanäther wurden mit 35 g 40procentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrs war die ganze wässrige Flüssigkeit zu einem langfasrigen Krystallbrei von schwefelsaurem Paratoluidin erstarrt, auf dem eine Oelschicht schwamm. Schwefelwasserstoff war nur in sehr unbedeutendem Maasse im Rohr enthalten. Die Oelschicht wurde abgehoben und fraktionirt. Der Hauptmenge nach ging sie bei 156°, dem Siedepunkt des Thiokohlensäureäthers, über, der Rest bis 159°. Die Analyse und Dampfdichte der bei 156° siedenden Verbindung bestätigten sie als Thiokohlensäureäther.

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ SO ₂
C	44.67 pCt.	44.77 pCt.
H	7.66 -	7.46 -
Dampfdichte	4.48 -	4.63 - .

Die Krystalle und die im Rohr befindliche, wässrige Lösung wurden mit Wasser aufgenommen und mit Alkali zersetzt. Die abgeschiedene Base erwies sich ihren Eigenschaften nach als Paratoluidin; sie wurde in die Acetverbindung verwandelt, welche, wie für Acetparatoluidin angegeben ist, bei 147° schmolz und bei der Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72.44 pCt.	72.48 pCt.
H	7.51 -	7.38 - .

Die Zersetzung des Paratolylsulfurethans und dessen Constitution ergeben sich daher aus der Gleichung:



Diese Gleichung ist der früher für das Phenylderivat gegebenen vollständig analog. —

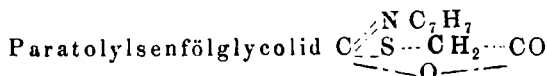
Der Eine von uns (N.) hat auch begonnen die Metaverbindung in gleicher Richtung zu untersuchen, und wird die näheren Details in seiner Dissertation mittheilen.

Berlin, Organisches Laborat. der Königl. Techn. Hochschule.

385. M. Völtzkow: Ueber Phenyl- und Tolylsenfölglycolide.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 22. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

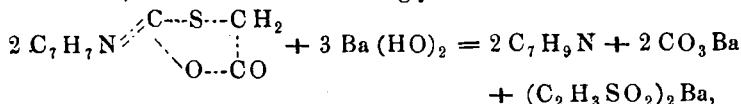
Um die Beobachtung, welche früher Liebermann und ich¹⁾ über die Bildung und Constitution des Phenylsenfölglycolids mitgetheilt haben, zu verallgemeinern, habe ich dieselben Versuche seitdem in der Tolyreihe angestellt.



entsteht analog der Phenylverbindung, wenn man Paratolylsenfö mit Monochloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die gewonnene Krystallmasse wurde durch Eingiessen in Wasser von der überschüssigen Monochloressigsäure befreit, auf unglasirtes Porcellan gestrichen und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt, stellt die Verbindung je nach der Concentration der Lösung, aus der sie krystallisirt, kleine Blättchen oder Nadeln dar, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind und bei 162° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₂ SN
C	58.79 pCt.	57.97 pCt.
H	4.29 -	4.35
N	7.07 -	6.76

Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sich die Verbindung in Paratoluidin, Kohlensäure und Sulfoglycolsäure nach der Gleichung:



wodurch auch für das Paratolylsenfölglycolid die analoge Constitution wie für die Phenylverbindung, nämlich die Bindung des Restes

¹⁾ Diese Berichte XIII, 276.