

490. Carl Reimarus: Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Dibenzylthioharnstoff.

(Eingegangen am 3. August.)

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLIV.]

Wie Will¹⁾ gezeigt hat, bilden sich durch Anlagerung von Jodalkylen an Diphenyl- und Dibenzylthioharnstoff²⁾ die jodwasserstoffsäuren Salze von Basen, in welchen die Alkylgruppe mit dem Schwefelatom in Verbindung steht; so liefert z. B. Methyljodid und Ditolythioharnstoff das jodwasserstoffsäure Salz einer Base von folgender Formel: $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C}(\text{NC}_7\text{H}_7)(\text{NHC}_7\text{H}_7)$, Tolyimidotolyrcarbaminthiomethyl.

Es schien von Interesse, festzustellen, ob die Einwirkung der Jodalkyle auf den isomeren Dibenzylthioharnstoff eine analoge sei. Auf Anregung des Hrn. Professor Hofmann unternahm ich diese Untersuchung und bin dabei bis jetzt zu den nachfolgenden Resultaten gekommen:

Einwirkung von Methyljodid auf Dibenzylthioharnstoff. Jodmethyl und Dibenzylthioharnstoff wurden im Einschlussrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, eine zähflüssige Masse, war in viel heissem Wasser bis auf geringen harzigen Rückstand löslich. Durch kohlen-saures Natron wurde aus dieser Lösung eine Base als Oel abgeschieden, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Analyse des schwefelsäuren Salzes der Base lässt erkennen, dass Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl, $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C}(\text{NHC}_7\text{H}_7)(\text{NC}_7\text{H}_7)$, vorliegt.

Das schwefelsäure Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in angesäuertem Wasser und in Aether schwer löslich und hat den Schmelzpunkt 145°.

	Theorie	Versuch			pCt.
		I.	II.	III.	
C	52.17	52.51	—	—	
H	5.14	5.53	—	—	»
N	7.61	—	7.37	—	»
S	17.39	—	—	17.76	»

Das salzsaure Salz, aus wässriger Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt, krystallisirt in grossen, rhombischen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 125° und ist leicht löslich in Wasser.

Das Platinsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, krystallisirt aus viel Wasser oder Alkohol in vierseitigen, zugespitzten Prismen.

¹⁾ Will, Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

²⁾ Will und Bielscholsky, Diese Berichte XV, 1309.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

Pt	Theorie	Versuch	
		I.	II.
	20.48	20.44	20.5 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $(C_{16}H_{18}N_2S \cdot HJ)$, krystallisirt in prachtvollen abgestumpften Octaëdern, wenn man den Harnstoff mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 99° und sind leicht in warmem Alkohol, schwer in heissem Wasser löslich.

Die Jodbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

J	Theorie	Versuch
	31.91	31.94 pCt.

Einwirkung von Aethyljodid auf Dibenzylthioharnstoff. Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyl, $C_2H_5S \cdot C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, welches in breiten, anscheinend monoklinen Prismen anschießt, bei 93° schmilzt und leicht in Alkohol, schwer in Wasser, fast garnicht in Aether löslich ist. Die freie Base fällt auf Zusatz von Alkali als Oel aus. Zur Analyse wurde das Sulfat, $C_{17}H_{20}N_2S \cdot H_2SO_4$, verwandt; es krystallisirt in grossen, vierseitigen, rhombischen Tafeln, ist leicht in Wasser und Alkohol und fast garnicht in Aether löslich.

	Theorie	Versuch				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	53.41	51.14	52.02	52.15	—	— pCt.
H	5.76	5.81	5.93	5.84	—	— »
N	7.33	—	—	—	7.66	— »
S	16.75	—	—	—	—	17.06 »

$(C_{17}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$ krystallisirt in feinen Nadeln:

Pt	Theorie	Versuch
	19.99	19.96 pCt.

Die Einwirkung von Propyljodid und Amyljodid auf Dibenzylthioharnstoff ergab die homologen Basen: Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl respective -thioamyl; beide wurden durch Schwefelbestimmungen ihrer Sulfate charakterisirt:

	Berechnet	Gefunden
Propylverbindung . . .	16.16	16.31 pCt. Schwefel.
Amylverbindung . . .	15.24	15.01 » »