

143. S. Gabriel und Ph. Heymann: Ueber die Einwirkung von Alkylenbromiden auf Thiamide.

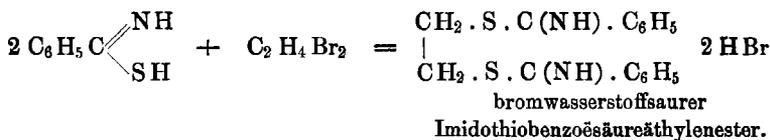
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXVI.]

(Eingegangen am 12. März.)

I. Aethylenbromid auf Thiobenzamid.

Die Einwirkung von siedendem Aethylenbromid auf Thiobenzamid unter Bildung des  $\mu$ -Phenylthiazolins  $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot C_6H_5$  ist in einer früher erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wir haben dabei bemerkt, dass unter veränderten Bedingungen die Reaction in wesentlich anderer Weise verläuft.

Erwärmt man nämlich 10 g Thiobenzamid und 100 g Aethylenbromid nicht über freiem Feuer, sondern auf dem Wasserbade, so findet zunächst gleichfalls eine Lösung des Thiamides statt. Nach einstündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt unter zeitweiliger, sehr geringer Bromwasserstoffentwicklung zu einem dicken, körnigen Brei erstarrt, der bei weiterem Erwärmen keine Veränderung mehr erleidet. Nach dem Erkalten und Waschen mit absolutem Alkohol bleibt als Rückstand eine weisse, körnige, leicht wasserlösliche Masse vom Schmp. 233°; sie ist den Analysen zufolge durch Vereinigung von 2 Mol. Thiamid und 1 Mol. Aethylenbromid entstanden. Ihre Bildung kann also in der üblichen Weise durch folgende Gleichung interpretirt werden:



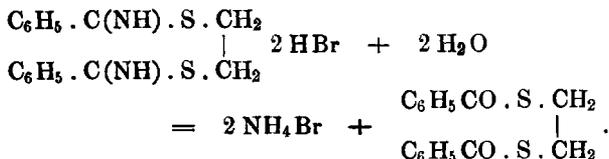
Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$	Gefunden
S    13.85	13.54 pCt.
Br    34.62	34.79 »

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten 1.5 g  $\mu$ -Phenylthiazolin gewonnen werden, dessen Entstehung mit der oben erwähnten geringen Bromwasserstoffentwicklung zusammenhängt.

Zum Nachweis, dass der Körper  $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$  die angegebene Constitution besitzt, wurden die Zersetzungsproducte untersucht, welche er mit heissem Wasser liefert.

<sup>1)</sup> Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 157.

Kocht man ihn nämlich im Kolben mit Wasser, so zerfällt er grösstentheils nach der Gleichung:



Im Kolben scheidet sich ein Oel ab, welches nach dem Abblasen verunreinigender Nebenproducte erstarrt, aus Alkohol in schönen Tafeln vom Schmp. 96° krystallisirt und sich durch die Analyse als Aethylenmercaptandibenzoëster erwies:

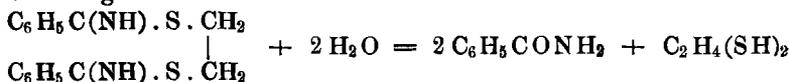
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gefunden
C 63.57	63.15 pCt.
H 4.96	4.52 »

Ein Theil des Mercaptanesters geht in das Destillat über.

Derselbe Ester konnte übrigens auch auf synthetischem Wege erhalten werden, indem man Aethylenmercaptan mit überschüssiger Kalilauge versetzte und nach Zusatz von 2 Mol. Benzoylchlorid andauernd durchschüttelte; dabei entstand eine Emulsion, welche allmählich krystallinisch erstarrte; aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper ebenfalls bei 96° und seine Analyse ergab:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gefunden
S 21.20	21.06 pCt.

Ein kleiner Theil des bromwasserstoffsauen Aethylenmercaptandibenzimidooesters scheint übrigens durch kochendes Wasser nach der Gleichung:



gespalten zu werden, da im wässrigen Destillat Aethylenmercaptan und im Kolbenrückstand gewisse Mengen einer Substanz von den Eigenschaften des Benzamids nachgewiesen werden konnten.

#### μ-Phenylthiazolin und Brom.

Während μ-Phenylthiazolin beim Erwärmen mit Bromwasser zu Benzoyltaurin oxydirt wird, entsteht ein Bromadditionsproduct, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit einer Lösung von Brom in Alkohol so lange versetzt, bis auf erneuten Zusatz ein vorübergehender Niederschlag nicht mehr entsteht.

Sobald die Mischung erkaltet, scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse, gelbe Nadeln aus, welche abfiltrirt und bei 100° getrocknet werden. Der Analyse zufolge liegt eine Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NSBr<sub>2</sub> vor:

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NSBr <sub>2</sub>	Gefunden
Br 49.54	49.87 pCt.



setzt war. Wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit in allen angewandten Mitteln gelang seine Reindarstellung nicht, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste. Vermuthlich hat Benzoylmethyltaurin,  $C_3H_6 \left\langle \begin{array}{l} NHCOC_6H_5 \\ SO_3H \end{array} \right.$  vorgelegen.

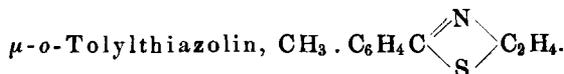
Die Spaltung des Syrups durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $160^\circ$  lieferte neben Benzoëssäure eine Substanz, welche ebensowenig wie das  $\beta$ -Methyltaurin durch den Schmelzpunkt, der sehr hoch zu liegen scheint, charakterisirt ist; sie stimmte aber bei gleicher Zusammensetzung im Verhalten und in der Krystallform mit dem  $\beta$ -Methyltaurin derart überein, dass man kaum fehlgehen wird, wenn man beide Körper für identisch hält. Leider gelang es nicht, den strengen Beweis der Identität durch krystallographische Bestimmung zu erbringen, da hinreichend ausgebildete Krystalle nicht zu erzielen waren.

### III. Aethylenbromid und *o*-Toluylothiamid.

Die bequeme und reichliche Gewinnung von Thiobenzamid durch Behandlung von Benzonitril mit Schwefelammonium unter Druck legte den Gedanken nahe in gleicher Weise die Darstellung auch anderer Thiamide aus Nitrilen z. B. des *o*-Toluylothiamids aus *o*-Tolunitril zu versuchen. Es wurde zu diesem Zwecke genau in der früher (loc. cit.) angegebenen Weise verfahren, doch war die Ausbeute in dieser Reihe nicht so befriedigend, indem aus 10 g Tolunitril nur 7.5 g Thiamid gewonnen wurden, was etwa 60 pCt. der Theorie entspricht. Aus viel Wasser umkrystallisirt schmilzt das *o*-Toluylothiamid  $CH_3C_6H_4CS \cdot NH_2$  bei  $88^\circ$ ; es gab bei der Analyse die Zahlen:

	Ber. für $C_8H_9NS$	Gefunden
C	64.00	63.72 pCt.
H	5.33	6.08 »
S	21.33	21.39 »

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf das *o*-Toluylothiamid ist derjenigen auf Thiobenzamid analog; ebenso die Aufarbeitung des Productes. Die erhaltene Base, ein gelbliches Oel, zersetzte sich jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, während sie bei 90 mm Druck unzersetzt zwischen  $200$ — $203^\circ$  überging. Sie ist zu bezeichnen als



	Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S	18.07	18.38 pCt.

Das auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des salzsauren Salzes gewonnene Pikrat,  $C_{10}H_{11}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$ , gab nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  13.31 pCt. Stickstoff statt der berechneten 13.7 pCt.

Das Platinat zersetzte sich bei 200° unter Schäumen und Bräunung. Durch Oxydation mittelst Bromwasser und darauf folgende Spaltung des Oxydationsproductes im Rohr mit Salzsäure lieferte die Base Taurin und *o*-Toluylsäure. Letztere konnte mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 102°.

#### IV. Aethylenbromid und *p*-Toluylthiamid.

Dieses Thiamid<sup>1)</sup> lässt sich leicht aber mit mässiger Ausbeute gewinnen, wenn man *p*-Cyantoluol<sup>2)</sup> in der schon bei den anderen Thiamiden erwähnten Weise behandelt. Man erhält es sodann in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NS	Gefunden
S 21.33	21.06 pCt.

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf dieses Thiamid und die Aufarbeitung vollzog sich ebenso wie bei den vorher erwähnten Versuchen. Die freie Base, das  $\mu$ -*p*-Tolylthiazolin, destillirt mit Wasserdämpfen als ein Oel, welches in der Vorlage erstarrt und eine weisse, in Wasser unlösliche Krystallmasse bildet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man sie in schönen, gezackten Täfelchen vom Schmelzpunkt 81°. Die Analyse ergab:

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS	Gefunden
C 67.79	67.62 pCt.
H 6.21	6.48 »

Ihr Pikrat und Platinat sind nicht oder schwer lösliche, gut krystallisirende Verbindungen.

#### V. Aethylenbromid und Thiacetamid.

Es lag nahe, die bisher nur an aromatischen Thiamiden studirten Umsetzungen mit Alkylenbromid nunmehr auch mit den entsprechenden Körpern der Fettreihe zu versuchen.

Es wurde daher zunächst die Einwirkung von Aethylenbromid auf Thiacetamid geprüft.

Es ist uns jedoch trotz mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen nicht gelungen, der gesuchten Anhydrobase<sup>3)</sup> habhaft zu werden.

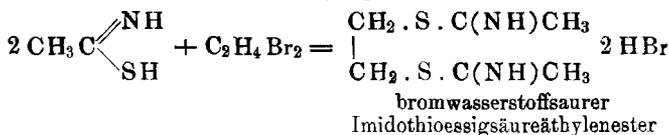
<sup>1)</sup> Paternó und Spica, diese Berichte VIII, 441.

<sup>2)</sup> Mellinshoff, diese Berichte XXII, 3207.

<sup>3)</sup> Die gesuchte Base  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot CH_3$ ,  $\mu$ -Methylthiazolin (Siedepunkt 144.5—145°), ist inzwischen auf einem anderen Wege, welcher demnächst beschrieben werden soll, erhalten worden. Gabriel.

Der Misserfolg verrieth sich schon dadurch, dass beim Erhitzen der Componenten (10:1) über freiem Feuer eine schwache Bromwasserstoffentwicklung erst sehr allmählich (nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden) eintrat und darnach nur unbedeutend zunahm.

Als man ein gleiches Gemisch dagegen auf dem Wasserbade erhitze, trat zunächst Lösung ein, welche sich nach einigen Minuten trübte; alsdann stieg eine röthliche Oelschicht an die Oberfläche und erstarrte beim weiteren Erhitzen zu einer körnig-krystallinischen Masse, welche nach dem Erkalten und Auskochen mit Alkohol als farbloses, höchst wasserlösliches Pulver zurückblieb und sich durch die Analyse als Additionsproduct der beiden Ausgangskörper:



erwies.

Analysen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21.43	21.35	—	— pCt.
H	4.17	4.21	—	— »
S	18.95	—	18.90	— »
Br	47.34	—	—	47.26 »

Mit Wasser gekocht scheint der Körper einen ähnlichen Zerfall zu erleiden, wie die entsprechende, oben erwähnte aromatische Verbindung. Die wässrige Lösung des vorliegenden Bromhydrates giebt: 1) mit starker Alkalilauge ein Oel — offenbar den freien Ester —, welches allmählich wieder verschwindet; 2) mit Pikrinsäurelösung ein schönes Pikrat und 3) mit Platinlösung beim Reiben eine gut krystallisirte Fällung.

#### 144. C. Liebermann und A. Seyewetz: Zur Reinheit des Benzols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Gelegentlich der Darstellung einiger Phenylhydrazinverbindungen in benzolischer Lösung beobachteten wir, dass auch das meiste handelsreine Benzol (Sdp. 80—82°), für sich mit Phenylhydrazin zusammengebracht, nach einiger Zeit, oft ziemlich reichlich, eine Verbindung in schönen, weissen silberglänzenden Blättchen abschied. Da Benzol aus Benzoësäure diese Reaction nicht zeigte, musste sie einer