

456. Wilhelm Michels: Ueber einige selen- und schwefelhaltige Derivate des Aethylamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXVIII.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Selenhaltige Derivate des Methylamins.

Selenazoline sind bisher noch unbekannt. Ein Versuch von der Benzoylverbindung des Diamidoäthylselenids ¹⁾ auf demselben Wege, welchen S. Gabriel und V. Coblenz ²⁾ bei der Darstellung der Thiazoline eingeschlagen haben, zum Ziele zu gelangen, war erfolglos. Zwar konnte ich das

Dibenzamidodimethyldiselenid, $(C_6H_5CONHC_2H_4Se-)_2$, einen in schönen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper, erhalten:

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2$	Gefunden		
C	47.58	47.32	—	pCt.
H	4.41	4.61	—	»
N	6.16	—	6.48	»

Als ich aber Phosphorpentachlorid darauf einwirken liess und das Reactionsproduct mit Wasser aufnahm, erwies sich das nach dem Versetzen mit Alkali durch Wasserdampf übertriebene Oel als

μ -Phenyloxazolin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_2H_4$. Auch der Versuch, aus

dem Selenbenzamid durch Erhitzen mit Aethylenbromid nach Analogie der von S. Gabriel und Ph. Heymann ³⁾ gefundenen Darstellungsweise der Thiazoline zu einem μ -Phenylselenazolin zu gelangen, blieb erfolglos.

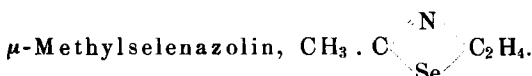
Glücklicher war ich bei meinen Bemühungen, Methylselenazolin zu bereiten. Es wurden zu diesem Versuche 1.6 g salzsaures Diamidoäthylselenid mit 0.9 g Natriumacetat und 3.9 g Essigsäureanhydrid etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt und dann das Product zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids in offener Schale weitererwärmt. Hierauf gab man 3.2 g Phosphorpentachlorid hinzu und setzte das Erwärmen auf dem Wasserbade unter Umrühren noch eine Viertelstunde lang fort. Die Masse wurde schwarz und harzig; es fand also auch hier Selenabscheidung statt. Das Reactionsproduct wurde nun mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit Dampf abgeblasen. Mit den ersten Wassertropfen ging ein in Wasser leicht lösliches Oel über, das durch festes Aetzkali abgeschieden und mit Aether aufgenommen wurde.

¹⁾ Coblenz, diese Berichte XXIV, 2135.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1122.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 157.

Das ätherische Extract hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein leicht flüchtiges Oel von sehr charakteristischem Geruch. Es erwies sich als Base, verbrannte mit der bekannten blauen Selenflamme und ging zwischen 160 und 162° bei 752.2 mm Druck als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch besass. Das specifische Gewicht war grösser als 1.5. Der Brechungsindex wurde mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers für $n_d = 1.556$ bei 20° gefunden. Die Base ist



Ber. für C ₄ H ₇ NSe		Gefunden	
C	32.43	33.11	— pCt.
H	4.73	4.92	— »
N	9.46	—	9.78 »

Das gut krystallisirende Pikrat, C₄H₇NSe, C₆H₃N₃O₇ schmilzt bei 158—159°.

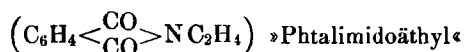
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₄ SeO ₇		Gefunden	
C	31.83	32.55	— pCt.
H	2.65	3.02	— »
N	14.85	—	15.35 »

II. Schwefelhaltige Derivate des Aethylamins.

Im Folgenden soll über einige complexe, organische Sulfide der allgemeinen Formeln



berichtet werden, in welchem R die einwerthige Gruppe



vorstellt und R' resp. R'' den ein- resp. zweiwerthigen Rest eines fetten oder aromatischen Kohlenwasserstoffs bedeutet.

Als Ausgangsmaterial diente das Phtalimidoäthylmercaptan¹⁾. 100 g Bromäthylphtalimid gaben nach der etwas umständlichen, aber zur Erhaltung eines brauchbaren Productes unumgänglichen Reinigung durch das Bleisalz etwa 40 g Mercaptan.

1. Benzylchlorid und Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden im Kölbchen in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der äquimolecularen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung allmählich versetzt. Die anfangs farblose

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 1111.

Lösung färbte sich durch die Bildung der entsprechenden Natriumverbindung des Mercaptans intensiv gelb. Nun wurden langsam, und zwar anfangs unter Kühlung 6.12 g Benzylchlorid hinzugefügt. Der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich freiwillig, und unter Abscheidung von Chlornatrium trat allmählich Entfärbung ein, bis zuletzt das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Masse wurde darauf mit Wasser versetzt und nach dem Absaugen und Auswaschen aus Methylalkohol umkrystallisirt, aus welchem weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 76—78° ausschossen. Die Analyse stimmte auf das erwartete

Phtalimidoäthylbenzylsulfid,



	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$	Gefunden	
C	68.69	68.38	— pCt.
H	5.05	5.35	— »
N	4.71	—	4.55 »

Die Spaltung des Phtalimidoäthylbenzylsulfids in Phtalsäure und primäres Amin lässt sich am besten bewerkstelligen nach vorheriger Ueberführung in die entsprechende Phtalaminsäure¹⁾: Zu dem Ende löste man 4 g Phtalimidoäthylbenzylsulfid in 10procentiger Kalilauge und fügte dann verdünnte Salzsäure hinzu, solange eine Trübung entstand. Es schied sich eine harzige Masse ab, die beim Durchrühren bald fest wurde, aber nur schwierig aus absolutem Alkohol krystallisirt werden konnte. Das Product ist Aethylbenzylsulfid phtalaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, deren Silbersalz, eine weisse amorphe Fällung, bei der Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NSO}_3\text{Ag}$: 25.59, gef. 25.24 pCt. Ag.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden nun 6 g der Phtalaminsäure mit etwa 600 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 im Kölbchen am Steigrohr erhitzt. Im Verlauf von 3—4 Stunden hatte sich die Substanz bis auf einen geringen Rückstand gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten reichlich Phtalsäure ab; sie wurde abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig kaltem Wasser aufgenommen und nochmals filtrirt. Nach abermaligem Abdampfen des Filtrates hinterblieb ein gelbbraun gefärbter Syrup (3.5 g), der nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche sich erwiesen als

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIV. 1114.

salzsaures Amidoäthylbenzylsulfid,
 $\text{HCl, NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NSCl}$: 17.44, gef. 17.39 pCt. Cl.

Mit concentrirtem Alkali lässt sich aus dem salzsauren Salz die Base frei machen, welche mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit festem Aetzkali und Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen wurde. Bei $270-272^\circ$ ging unter 754.5 mm Druck ein farbloses Oel über, welches einen unangenehmen Geruch besass. Es zeigte aber nur geringe Beständigkeit, denn schon nach kurzer Zeit hatte sich die Flüssigkeit im Fläschchen gelb gefärbt und war deutlich Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Infolgedessen musste von einer Analyse der freien Base Abstand genommen werden. Das Amidoäthylbenzylsulfid löst sich in Wasser, besitzt einen beissenden Geschmack und zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. Das Pikrat der Base $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$; $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ schmilzt bei $125-127^\circ$:

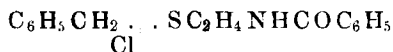
ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{SO}_7$: 14.14, gef. 14.17 pCt. N.

Das Chloroplatinat der Base ist ein blassgelbes Krystallpulver:
 ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{SNCl})_2\text{PtCl}_4$: 26.11, gef. 26.39 pCt. Pt.

Aus dem salzsauren Amidoäthylbenzylsulfid erhält man in der üblichen Weise das Benzoylderivat der Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$; es schießt aus Methylalkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt $78-80^\circ$ an:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NSO}$	Gefunden
C 70.85	70.91 pCt.
H 6.27	6.52 »

Ein Gemisch von 1 g der Benzoylverbindung mit 1.5 g Phosphorpentachlorid reagirt auf dem Wasserbade unter Aufschäumen; als nun das Product mit Wasser versetzt und gekocht wurde, entwich Benzylchlorid, und als nunmehr der Kolbeninhalt alkalisch gemacht wurde, ging mit Wasserdampf μ -Phenylthiazolin über. Somit ist durch das Phosphorpentachlorid die Benzylgruppe abgespalten worden:

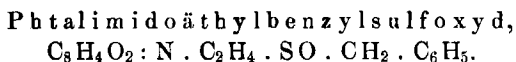


und der Rest hat sich, ähnlich wie dies beim Dibenzamidoäthylsulfid beobachtet worden ist ¹⁾, zum Ring $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_8\text{S}^{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_4$ geschlossen.

Oxydation des Phtalimidoäthylbenzylsulfides. Das Phtalimidoäthylbenzylsulfid gleicht in seinem Verhalten den übrigen organischen Sulfiden: es wird durch Oxydationsmittel zum Sulfoxyd resp. Sulfon oxydirt.

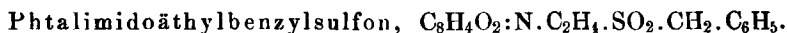
¹⁾ V. Coblentz und S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 1124.

a) Bromwasser. Setzt man zu einer Lösung von Phtalimido-äthylbenzylsulfid in Alkohol (z. B. 2 g in 30 ccm) unter gelindem Erwärmen und Umschütteln Bromwasser, so tritt Entfärbung ein, bis alles Sulfid zum Sulfoxyd oxydirt ist. Sowie die gelbliche Farbe beim schwachen Erwärmen bestehen bleibt, lässt man erkalten; nunmehr krystallisirt in glänzend weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 143—145° das



	Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_3$		Gefunden	
C	65.18	65.16	—	— pCt.
H	4.79	4.99	—	— >
N	4.47	—	4.50	— >
S	10.22	—	—	10.68 >

b) Chromsäure. Wendet man Chromsäure als Oxydationsmittel an, so erhält man



Zur Darstellung des letzteren wurden 3 Moleküle des Phtalimidoäthylbenzylsulfids in 80procentiger Essigsäure gelöst, und eine Lösung von 4 Molekülen Chromsäure in verdünnter Essigsäure allmählich hinzugegeben und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Giesst man das Ganze in Wasser, so wird das Sulfon als weisses Pulver ausgefällt, das aus Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Blättchen vom Schmelzpunkt 137—139° krystallisirt:

	Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_4$		Gefunden	
C	62.01	62.90	62.64	— pCt.
H	4.56	4.64	4.70	— >
N	4.26	—	—	4.47 >

Stellt man aus dem Sulfon durch Digestion mit 10procentiger Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure die entsprechende Phtalaminsäure, eine weisse harzige Masse, her und versucht es, aus ihr durch Erhitzen mit Salzsäure die Phtalsäure abzuspalten, so macht sich bald der Geruch nach Benzylchlorid bemerkbar. Auch als das Sulfon selber zur Abspaltung der Phtalsäure mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen und auf 160° erhitzt wurde, erfolgte Sprengung des Moleküls, indem die Benzylgruppe als Benzylchlorid abgespalten wurde. Ein Amidoäthylbenzylsulfon konnte in Folge dessen nicht erhalten werden.

Versuche, aus dem Phtalimidoäthylbenzylsulfid mit Jodmethyl ein Additionsproduct darzustellen, waren nicht von Erfolg begleitet. Es

entstand zwar ein in prachtvollen Nadeln krystallisirender Körper, der in Alkohol äusserst schwer löslich war, doch erwies er sich durch seinen inconstanten Schmelzpunkt, sowie durch zahlreiche Analysen als ein Product wechselnder Zusammensetzung.

Wie Baumann¹⁾ gezeigt hat, verbinden sich Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt, wenn man in das Gemisch der Flüssigkeiten trocknes Salzsäuregas einleitet. Es bilden sich Verbindungen der Formeln $RCH(SR_1)_2$ (Mercaptale) resp. $R_2C(SR_1)_2$ Mercaptole). Derartige Körper aus Phtalimidomercaptan sind im Folgenden beschrieben.

2. Benzaldehyd und Phtalimidoäthylmercaptan.

Bringt man Phtalimidoäthylmercaptan mit einem Ueberschuss von Benzaldehyd zusammen, tritt schon bei 100° Wasser aus. Leichter geht die Wasserabspaltung vor sich, wenn man in das Gemisch unter Erwärmen Salzsäuregas einleitet. Gegen Ende der Reaction scheidet sich die Verbindung schon in der Wärme ab; man lässt nun erkalten, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der mit Alkohol versetzt und ausgewaschen wird. Das entstandene Product ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem es in Säulchen vom Schmelzpunkt 155—156° anschießt, und besteht aus dem

Phtalimidoäthylmercaptal des Benzaldehyds ($C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2S$)₂ : $CH \cdot C_6H_5$.

Ber. für $C_{27}H_{22}N_2O_4S_2$		Gefunden	
C	64.54	64.19	— pCt.
H	4.38	4.69	— »
N	5.58	—	5.63 »

Man durfte erwarten, durch Oxydation der Verbindung zu Disulfoxyden und Disulfonen zu gelangen, aber die unternommenen Versuche führten nicht zum Ziele. Verschiedene Oxydationsmittel reagirten zwar auf erwärmte Lösungen des Mercaptals, aber es macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, und aus dem entstandenen Gemisch konnte ein einheitliches Oxydationsproduct nicht erhalten werden.

Zur Abspaltung des Phtalylrestes wurden 6 g Mercaptal in 10 procentiger Kalilauge unter Erwärmen gelöst, die entstandene Phtalamin-säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und mit der zehnfachen

¹⁾ Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

Menge 25 procentiger Salzsäure 2 Stunden am Luftkühlrohr erhitzt. Trat schon beim Kochen mit Kalilauge der Geruch nach Benzaldehyd auf, so machte sich derselbe in noch viel stärkerem Maasse beim Erhitzen der Phtalaminsäure mit Salzsäure geltend, sodass, nach dem Abfiltriren der beim Erkalten ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen des Filtrates, das Gewicht des krystallinisch erstarrten Rückstandes nur 0.9 g statt der berechneten 3.7 g betrug. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab Krystalle vom Schmelzpunkt 195°, welche, mit Kalilauge versetzt, die freie Base in Oeltröpfchen abschieden, die in Wasser nicht allzu löslich waren. Erst beim Erwärmen trat Amingeruch auf. Die Analyse des salzsauren Salzes stimmt auf salzsaures

Amidoäthylmercaptol des Benzaldehyds,
 $C_6H_5CH(SC_2H_4NH_2)_2, 2 HCl.$

Ber. für $C_{11}H_{20}N_2S_2Cl_2$		Gefunden		
C	41.90	41.94	—	— pCt.
H	6.35	6.61	—	— »
N	8.89	—	9.38	— »
Cl	22.54	—	—	22.33 »

3. Aceton und Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit etwa 3 g Aceton versetzt. In das Gemisch leitete man trockenes Salzsäuregas, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmte. Binnen kurzem war die Condensation beendet, was daran erkannt wurde, dass ein Tropfen der Lösung, mit Bleiacetat versetzt, nicht mehr die gelbe Fällung des Bleimercaptids gab. Nun wurde Alkohol hinzugesetzt, erkalten gelassen, und der Krystallbrei abgesaugt. Die entstandene Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen vom Schmelzpunkt 141—143°. Sie ist das

Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons,
 $(C_8H_4O_2 : N . C_2H_4 . S)_2 : C : (CH_3)_2$

Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_4S_2$		Gefunden		
C	60.79	61.14	—	pCt.
H	4.85	5.02	—	»
N	6.17	—	6.45	»

Bei dem Versuch, aus diesem Mercaptol Phtalsäure abzuspalten, um schliesslich zu einem »Amidosulfonal« zu gelangen, zeigte sich die Unbeständigkeit dieses complexen Körpers: Kochen mit Salzsäure bewirkte eine Zersetzung des Moleküls in der Weise, dass neben Phtalsäure Aceton völlig abgespalten wurde, und sich salzsaures Amidomercaptan bildete.

4. Methylenchlorid und Phtalimidoäthylmercaptan.

Formaldehyd und Trioxytrimethylen reagiren nicht mit Phtalimidoäthylmercaptan. Wohl aber tritt Reaction ein, unter Bildung des Mercaptals, wenn man Methylenchlorid einwirken lässt auf eine Lösung von Phtalimidoäthylmercaptannatrium in absolutem Alkohol. Der Versuch verlief wie folgt. 10 g Mercaptan in 20 ccm absolutem, Alkohol wurden mit 22 ccm einer frisch bereiteten 5 procentigen Natriumäthylatlösung und darauf mit 4 g Methylenchlorid versetzt und dann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit unter Abscheidung von Kochsalz sich entfärbt hatte. Nun wurde mit 50procentigem Alkohol versetzt, erkalten gelassen, und der entstandene, voluminöse Krystallbrei abgesogen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in kleinen farblosen Kryställchen vom Schmelzpunkt 133—134° erhalten. Der entstandene Körper ist das

Phtalimidoäthylmercaptal des Formaldehyds

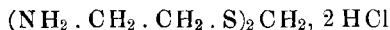


Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$		Gefunden		
C	59.15	59.10	—	pCt.
H	4.23	4.42	—	»
N	6.57	—	6.66	»
S	15.02	—	—	14.95 »

Zur Abspaltung der Phtalylreste wurden 4 g des Mercaptals mit dem 10fachen Gewichte rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) fünf Stunden auf 180° erhitzt. Die salzsaure Lösung hinterliess nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblichen Syrup, der im Exsiccator allmählich zu einem Krystallbrei gestand.

Durch Umkrystallisiren aus 85procentigem Alkohol lieferte er in schwach gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 186—187°

salzsaures Amidoäthylmercaptal des Formaldehyds



Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$		Gefunden		
C	25.10	25.52	—	pCt.
H	6.69	6.72	—	»
Cl	29.71	—	29.32	»

Die freie Base besitzt schwachen Amingeruch und ist in Wasser ziemlich löslich. Ihr salzsaures Salz giebt ein krystallinisches Pikrat vom Schmelzpunkt 139—141°.