

403. K. Auwers und F. Arndt:
Anlagerung von Dimethylsulfat an Thiophenoläther.

(Eingegangen am 6. Juli 1909.)

Stellt man in der früher¹⁾ beschriebenen Weise aus *p*-Thiokresol und Dimethylsulfat den Methyläther jenes Phenols dar, so erhält man regelmäßig als Nebenprodukt in geringer Menge einen festen, weißen Körper. Dieser scheidet sich zunächst aus dem öligen Rohprodukt aus; aber auch der im Vakuum destillierte Thiokresolmethyläther beginnt meist nach kurzer Zeit diese Substanz abzusondern. Besonders reich an ihr pflegt der Vorlauf zu sein; bei einem Versuch beispielsweise erstarrte die Fraktion, die bei einem Druck von 14 mm unterhalb von 96° übergegangen war, fast vollständig.

Da die Verbindung in Äther so gut wie unlöslich ist, kann sie leicht durch Waschen mit diesem Mittel von anhaltendem Thiokresoläther befreit werden. Ganz rein, in schönen, glänzenden Blättchen, erhält man die Substanz, wenn man sie in absolutem Alkohol auflöst und durch Äther wieder ausfällt. Solche durch wiederholte Krystallisation erhaltene Präparate schmelzen scharf und konstant bei 97°; geringe Verunreinigungen, namentlich Spuren von Feuchtigkeit, drücken den Schmelzpunkt wesentlich herab und machen ihn unscharf.

Da der Körper in reinem Zustand völlig geruchlos ist, beim Erhitzen jedoch bald der Geruch des Thiokresolmethyläthers auftritt, so war zu vermuten, daß er irgend ein Anlagerungsprodukt dieses Äthers darstelle. Die Analyse bestätigte dies, denn die gefundenen Werte stimmten auf eine Verbindung, die durch Zusammentritt äquimolekularer Mengen Thiokresolmethyläther und Dimethylsulfat entstanden ist.

0.1373 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.2690 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆O₄S₂. Ber. C 45.5, H 6.1, S 24.2.
Gef. » 45.6, 45.3, » 6.1, 5.9, » 23.8.

Die Verbindung ist mithin Dimethyl-*p*-kresyl-sulfoniummethylsulfat, CH₃.C₆H₄.S(CH₃)₂.O.SO₂.OCH₃.

Es war nunmehr leicht, größere Mengen dieser Substanz darzustellen. Erwärmt man äquimolekulare Mengen Thiokresolmethyläther und Dimethylsulfat auf dem Wasserbade, so ist nach 15–20 Minuten der anfangs durchdringende Geruch verschwunden, und beim Erkalten erstarrt das dickflüssig gewordene Gemisch zu einer strahligen Krystallmasse. Auch in der Kälte vereinigen sich beide Komponenten

¹⁾ Diese Berichte 42, 540 [1909].

allmählich, doch ist nach eintägigem Stehen die Reaktion noch nicht vollendet.

Versucht man, den Körper zu destillieren, so zerfällt er in seine beiden Bestandteile, deren Dämpfe bei etwa 200° übergehen. Im Destillat findet dann allmählich die Wiedervereinigung statt, und so erklärt es sich, daß dieses Sulfoniumsalz auch im destillierten Thio-kresolmethyläther vorhanden sein und sich aus ihm tagelang in kleinen Mengen abscheiden kann.

Will man aus dem Salz den Thiokresoläther zurückgewinnen, so erhitzt man es am besten mit feuchtem Natronkalk. Das Dimethylsulfat wird zerstört, die Schwefelsäure an das Alkali gebunden, und in die Vorlage geht ein Gemisch von Wasser, Methylalkohol und Thiokresoläther über, aus dem dieser leicht isoliert werden kann.

In Wasser ist das Anlagerungsprodukt spielend leicht löslich und wird nach dem Verdunsten unverändert zurückerhalten. Auch von Alkohol und Chloroform wird es leicht aufgenommen. Erwärmen mit verdünnten Säuren verträgt es, während es durch Laugen in der Hitze sofort zersetzt wird.

Auch der Äthyläther des *p*-Thiokresols verbindet sich bei gelindem Erwärmen rasch mit Dimethylsulfat zu dem methylschwefelsauren Salz des Methyläthyl-*p*-kresylsulfoniumhydroxyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$. Dieser Körper krystallisiert jedoch nicht, sondern bleibt ein dickflüssiges, farbloses und geruchloses Öl; bei tiefer Temperatur erstarrt er allmählich zu einer vollkommen durchsichtigen, glasartigen Masse. Auch beim Behandeln mit Alkohol und Äther behält die Substanz ihre ölige Beschaffenheit.

0.2568 g Sbst.: 0.4385 g CO_2 , 0.1565 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 47.5, H 6.5.

Gef. » 46.6, » 6.8.

Die Verbindung besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Dimethylderivat.

Bei der Destillation dissoziiert das Produkt gleichfalls, doch tritt hierbei nicht der Geruch des *p*-Thiokresoläthyläthers auf, sondern der durchaus verschiedene, sehr charakteristische Geruch des Thiokresolmethyläthers. Um sicher zu gehen, destillierten wir einige Gramm des Salzes über feuchtem Natronkalk, isolierten den übergegangenen Phenoläther und destillierten ihn abermals. Das Öl ging konstant bei 210—211°, dem Siedepunkt des Thiokresolmethyläthers, über und lieferte mit Dimethylsulfat das gut krystallisierte Anlagerungsprodukt vom Schmp. 97°.

Das Salz zerfällt mithin nicht in seine ursprünglichen Komponenten, sondern in den Methyläther des Phenols und Methyläthylsulfat,

das dann weiter zersetzt wird. Man kann hieraus schließen, daß Methyl fester am Schwefel haftet als die höheren Alkyle. Es steht dies im Einklang mit dem Verhalten der homologen Thiokresoläther gegen verseifende Mittel. (Vergl. die vorhergehende Mitteilung.)

Man kann übrigens auf diese Weise den Äthyläther eines Thiophenols leicht und annähernd vollständig in den betreffenden Methyläther überführen, was wegen der schwierigen Verseifbarkeit jener Äther auf anderem Wege kaum möglich ist.

Versuche, ein ähnliches Anlagerungsprodukt aus einem aliphatischen Sulfid, dem Diäthylsulfid, darzustellen, gelangen nicht. Ebenso wenig vermochten wir, umgekehrt Jodmethyl, das sich bekanntlich leicht an aliphatische Sulfide anlagert, mit Thiophenoläthern zu vereinigen.

Aromatische und aliphatische Sulfide scheinen mithin in ihrem Additionsvermögen charakteristische Unterschiede aufzuweisen.

Greifswald, Chemisches Institut.

404. Carl Bülow: Zur Kenntnis der Amidogruppe des *N*-1-Amido-3,4-triazols.

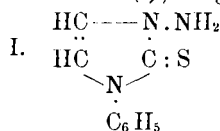
(Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber, Assistent.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. August 1909.)

Die Eigenschaften der am Stickstoff heterocyclischer Verbindungen hängenden Amidogruppe sind bereits verschiedentlich untersucht worden.

Emil Fischer war wohl der erste, welcher gemeinsam mit Hunsalz¹⁾ einen *N*-amidierten, heterocyclischen Körper, das »Phenylthio-amido-dihydroimidazol« (I), hergestellt und beschrieben hat.



Sie erkannten, daß sich der basische Rest durch Einwirkung von salpetriger Säure eliminieren und durch Wasserstoff ersetzen läßt. Wir legen der eigenartigen Reaktion heute diagnostischen Wert bei²⁾.

Weiterhin fanden die Beiden, daß die basische Natur der Verbindung stark herabgedrückt ist, da ihre Salze durch Wasser voll-

¹⁾ E. Fischer und Hunsalz, diese Berichte **27**, 2205 [1894].

²⁾ Bülow und Klemann, diese Berichte **40**, 4750 [1907].