

Da der Körper keinen Schmelzpunkt hat, wurde noch sein Äthyläther genau nach List (l. c.) aus dem Rohprodukt vom Thio-methyluracil dargestellt. Schmp. 144—145°.

0.1617 g Sbst.: 19.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Kjeldahl.

Ber. N 16.47. Gef. N 16.59.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Zunächst sollen die weiteren Umsetzungen des Cyanamido-crotonsäureesters studiert werden und auch analoge Verbindungen mit anderen Keto- oder Aldosäuren, sowie Diketonen in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

## 201. J. v. Braun: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. (IV. Mercaptane.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. Mai 1912.)

Die stark ausgeprägten Geruchseigenschaften der Homologen des Benzylalkohols, ihre abwechselnd angenehme und unangenehme Geruchsnuance, auf die ich in der II. Mitteilung<sup>1)</sup> hingewiesen habe, gaben mir Veranlassung, auch ihre geschwefelten Analoga kennen zu lernen, um festzustellen, ob eine mit dem Sulfhydryl verbundene fettaromatische Kette C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>— den typischen, durch das Sulfhydryl bedingten Geruch irgendwie zu modifizieren oder zu verdecken imstande ist, oder ob der Mercaptangeruch unverfälscht zum Ausdruck kommt: das erstere war wenigstens bei den höheren Gliedern nicht ganz unwahrscheinlich, nachdem ich früher gefunden hatte, daß in den Thioglykolen HS·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·SH mit zunehmender Zahl der Methylengruppen der anfangs widrige Geruch immer erträglicher wird und beim Dekamethylen-thioglykol, HS·(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>·SH, sogar eine ganz angenehme Nuance annimmt<sup>2)</sup>.

Das Benzylmercaptan ist bekanntlich vor langer Zeit schon aus Benzylchlorid und Kaliumsulfhydrat dargestellt worden; für die Synthese seiner Homologen wählte ich den früher<sup>3)</sup> von mir angegebenen, über die Dithiourethane, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·S·CS·NH<sub>2</sub>, führenden Weg und fand so willkommene Gelegenheit, seine Gangbarkeit an einigen weiteren Beispielen zu prüfen: die Resultate waren, wie früher, durchaus befriedigend, bis auf die Ausbeute an [Phenyl-äthyl]-dithiourethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·S·CS·NH<sub>2</sub>, welche auffallenderweise hinter der theoretischen weit zurückblieb.

<sup>1)</sup> B. 44, 2867 [1911].    <sup>2)</sup> Vergl. B. 42, 4568 [1909].    <sup>3)</sup> l. c.

[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-dithiourethan,  $C_6H_5.(CH_2)_2.S.CS.NH_2$ .

Wenn man mit etwas Alkohol verdünntes  $\beta$ -Phenyläthylbromid,  $C_6H_5.(CH_2)_2.Br$ , mit dithiocarbaminsaurem Ammonium,  $NH_2.CS.SNH_4$  (1 Mol.), versetzt, so findet in der Kälte keine Umsetzung statt. Es genügt aber, auf dem Wasserbad anzuwärmen, um in wenigen Minuten eine vollständige Reaktion zu erzielen: das in der Flüssigkeit suspendierte gelbe Dithiocarbamat verwandelt sich in farbloses Ammoniumbromid,

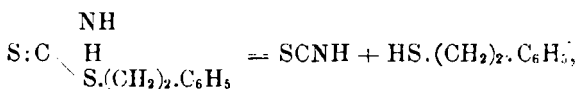
$C_6H_5.(CH_2)_2.Br + NH_4S.CS.NH_2 = NH_4.Br + NH_2.CS.S.(CH_2)_2.C_6H_5$ , während die Lösung nach wie vor farblos bleibt. Setzt man Wasser zu, so scheidet sich, während das Ammoniumsalz in Lösung geht, ein Öl ab, das schnell erstarrt; das Dithiourethan ist, wie alle Verbindungen dieser Körperklasse, in Ligroin fast unlöslich und wird durch Lösen in wenig Äther und Zusatz von Ligroin in prachtvollen, silberglänzenden, geruchlosen Blättchen vom Schmp.  $66^\circ$  erhalten. Die Ausbeute beträgt im Gegensatz zu den höheren Homologen bloß ca. 50 %.

0.1375 g Subst.: 8.8 ccm N ( $20^\circ$ , 750 mm).

$C_8H_{11}NS_2$ . Ber. N 7.1. Gef. N 7.2.

[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-mercaptan,  $C_6H_5.(CH_2)_2.SH$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Dithiourethan ganz haltbar; beim Erhitzen unter vermindertem Druck schmilzt es erst und zerfällt dann genau so, wie ich dies vor einer Reihe von Jahren<sup>1)</sup> für das Benzyl-dithiourethan angegeben habe, in [ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-mercaptan und Rhodanwasserstoffsäure,



die als farblose Flüssigkeit überdestillieren. Erst gegen Ende der Destillation erscheinen im Kühlrohr feste Teilchen. Nach dem Ausschütteln des Rhodanwasserstoffs mit Wasser erhält man das Mercaptan, welches getrocknet und fraktioniert wird.

Bequemer noch für die Darstellung des [ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-mercaptans ist das bei der Gewinnung der Thioglykole von mir angewandte Verfahren, welches auf dem Zerfall eines Dithiourethans in wässriger Lösung beim Erwärmen mit Alkali in rhodanwasserstoffsäures Salz

<sup>1)</sup> B. 35, 3568 [1902].

und Alkalimercaptid — wahrscheinlich unter vorübergehender Isomerisierung — beruht:



Man braucht zu diesem Zweck das in wenigen Minuten darstellbare [Phenyl-äthyl]-dithiourethan, ohne es zu trocknen oder zu reinigen, bloß von der alkoholisch-wäßrigen Flüssigkeit zu trennen, mit Natronlauge zu übergießen und auf dem Wasserbad zu erwärmen. Man erhält hierbei keine klare Flüssigkeit, da erstens in geringer Menge auch sekundäre Produkte — vor allem, wie es scheint, das durch Oxydation des Mercaptans hervorgehende Disulfid — gebildet werden, und weil zweitens die fettaromatischen Mercaptane nur schwach saure Natur besitzen und sich erst in stark überschüssiger Lauge klar lösen. Ohne auf das ausgeschiedene Öl Rücksicht zu nehmen, säuert man nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ -stündigem Erwärmen an, nimmt das nunmehr sich stark vermehrende Öl in Äther auf, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum. Unter Hinterlassung einer ganz geringen Menge eines viel höher siedenden, gelben, öligen Körpers geht das [Phenyl-äthyl]-mercaptan unter 8 mm bei 100—105°, mit ein paar Tropfen Nachlauf bei 115° farblos über. Beim nochmaligen Fraktionieren destilliert es völlig konstant unter 23 mm bei 105°. Die Ausbeute beträgt fast 90% (bezogen auf das Dithiourethan).

0.1256 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Sbst.: 0.2494 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S. Ber. C 69.67, H 7.25, S 23.08.  
Gef. » 70.01, » 7.50, » 23.19.

Das [Phenyl-äthyl]-mercaptan besitzt einen widerwärtigen, stark haftenden Geruch, der weit unangenehmer, als der des Benzylmercaptans ist. Mit Benzoylchlorid und Alkali liefert es eine ölige Benzoylverbindung, mit ätherischer Bromlösung geht es in ein öliges, nicht ohne Zersetzung destillierbares Disulfid über.

[γ-Phenyl-propyl]-dithiourethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·S·CS·NH<sub>2</sub>, entsteht aus Phenylpropylbromid unter denselben Bedingungen und mit gleicher Leichtigkeit wie das niedere Homologe, nur ist die Ausbeute hier fast quantitativ. Nach dem Reinigen mit Äther-Ligroin schmilzt es bei 71° und stellt gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur haltbare, geruchlose, weiße Blättchen dar.

0.1578 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. N 6.6. Gef. N 6.4.

[ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-mercaptan,  $C_6H_5.(CH_2)_3.SH$ .

Wird das rohe [Phenyl-propyl]-dithiourethan in der vorhin beschriebenen Weise mit Alkali behandelt und das Reaktionsprodukt fraktioniert, so geht es unter Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes unter 8 mm bei  $107-113^\circ$  über. Bei nochmaliger Destillation verflüchtigt sich das [Phenyl-propyl]-mercaptan völlig konstant bei  $109^\circ$  unter 10 mm Druck. Die Ausbeute beträgt auch hier rund 90 %.

0.1777 g Sbst.: 0.4618 g  $CO_2$ , 0.1275 g  $H_2O$ .

$C_9H_{12}S$ . Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.88, » 7.97.

Die Verbindung stellt wie das niedere Homologe eine wasserklare, ähnlich unangenehm riechende Flüssigkeit dar und liefert in ganz ähnlicher Weise eine ölige Benzoylverbindung und ein öliges Disulfid.

[ $\epsilon$ -Phenyl-amyl]-dithiourethan,  $C_6H_5.(CH_2)_5.S.CS.NH_2$ ,

zeigt, nachdem es in der beim Phenyläthyl-dithiourethan geschilderten Weise dargestellt worden ist, weniger Tendenz zum Festwerden, als die niederen Homologen. Nach etwa viertelstündigem Stehen in einer Eis-Kochsalz-Mischung — momentan dagegen beim Impfen mit einem festen Kryställchen — erstarrt es zu einer weißen, festen Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin schmilzt es bei  $75^\circ$ . Die Ausbeute ist nur wenig geringer als beim Phenylpropyl-Produkt.

0.1691 g Sbst.: 9.3 ccm N ( $22^\circ$ , 746 mm).

$C_{12}H_{17}NS_2$ . Ber. N 5.86. Gef. N 6.08.

[ $\epsilon$ -Phenyl-amyl]-mercaptan,  $C_6H_5.(CH_2)_5.SH$ ,

bildet sich in analoger Weise, wie die niederen Homologen, siedet unter 10 mm bei  $132-134^\circ$  und liefert eine gleichfalls ölige Benzoylverbindung und ein öliges Disulfid.

0.1129 g Sbst.: 0.3055 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ . — 0.1473 g Sbst.: 0.1878 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{16}S$ . Ber. C 73.33, H 8.89, S 17.78.

Gef. » 73.79, » 9.12, » 17.51.

Die Ausbeute, die ich bei der nur einmal vorgenommenen Darstellung erhielt, war geringer als beim Phenyläthyl- und Phenylpropylmercaptan, denn sie betrug nur 60 % des Dithiourethans, während die Menge der dickflüssigen, hochsiedenden Begleiter entsprechend größer war. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte der Grund darin liegen, daß aus Versehen etwas zu lange ( $2\frac{1}{2}$  Stunden) mit Alkali an der Luft erwärmt worden war und eine reichliche Oxydation des Mercaptans zum Disulfid stattgefunden hatte. Von einer Wiederholung

des Versuchs habe ich aber wegen der höchst unangenehmen Eigenschaften des neuen Mercaptans geglaubt Abstand nehmen zu können: die Verbindung riecht womöglich noch wiederwärtiger als die niederen Homologen, haftet mehr, verursacht Kopfschmerz und Übelkeit.

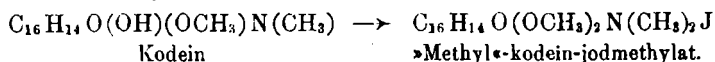
Ich habe es unter diesen Bedingungen auch unternommen, noch höher in der Reihe der fettaromatischen Mercaptane heraufzusteigen: denn der bisherige Befund genügt bereits zur Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Frage: er zeigt, daß in der Beeinflussung des Geruchs das Sulphydryl der fettaromatischen Kette weit überlegen ist; sein Einfluß kommt immer mehr zur Geltung, wenn die an sich hier schon relativ geringe Wirkung der Kohlenwasserstoffreste  $C_6H_5.(CH_2)_x-$ , durch Vergrößerung der Zahl der Methylengruppen — wie bei den Alkoholen — weiter geschwächt wird.

## 202. R. Pschorr und F. Dickhäuser: Über die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls in den Kodeinen. II. Methylierung des Iso- und Pseudokodeins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1912.)

Vor einiger Zeit konnten wir mitteilen<sup>1)</sup>, daß es gelingt, im Morphin, Kodein und in den Methylmorphimethinen das alkoholische Hydroxyl zu methylieren, wenn man diese Basen in wäßriger, alkalischer Lösung oder Suspension mit einem Überschuß von Dimethylsulfat oder Jodmethyl bei gelinder Temperatur behandelt. Gleichzeitig erfolgt dabei die Umwandlung der Basen in ihre quaternären Alkylate, z. B.:



Mit dem gleichen Erfolg konnte diese Methode nunmehr zur Gewinnung der Methyläther des Iso- und Pseudo-kodeins verwendet werden.

Dabei ergab sich, daß das Methylierungsprodukt des Pseudokodeins identisch mit dem quaternären Salz desjenigen Kodeinmethyläthers war, den Knorr und Roth<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Chloro-kodid und Natriummethylat erhalten hatten. Da bei unserem Verfahren ein Übergang der normalen in die Pseudo-Reihe (durch Wanderung des Hydroxyls bezw. Methoxyls) als ausgeschlossen gelten muß, so ergibt

<sup>1)</sup> B. 44, 2633 [1911].

<sup>2)</sup> B. 44, 2755 [1911].