

253. F. Arndt: Darstellung von Methylmercaptan.

(Mitbearbeitet von den HHrn. Dr. E. Milde und G. Eckert.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. August 1921.)

Für synthetische Zwecke brauchten wir häufig reines Methylmercaptan in Mengen von je 10—25 g. Mit diesem einfachsten Mercaptan ist verhältnismäßig selten gearbeitet worden; vermutlich weil es bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist und die bisher angegebenen Methoden zu seiner Reindarstellung im Laboratorium sämtlich unbefriedigend sind.

Vor längerer Zeit¹⁾ ist zur direkten Gewinnung des reinen Mercaptans die Verseifung des Trithiocyanursäure-methylesters benutzt worden. Dieser Ester muß aber aus Rhodanmethyl durch Erhitzen mit etwas Salzsäure im Bombenrohr dargestellt werden; die Ausbeuten sind dabei äußerst schlecht und das Arbeiten in Bombenröhren ohnehin umständlich und kostspielig.

Der nächstliegende Weg, die Einwirkung von Methylierungsmitteln auf Kaliumsulfhydrat, ist mit Verwendung von methylschwefelsaurem Natrium von P. Klason²⁾ beschrieben worden, der als erster reines Methylmercaptan erhalten hat. Diese Methode hat aber den prinzipiellen Nachteil, daß die Methylierung des Schwefelwasserstoffes nicht beim Mercaptan stehen bleibt, sondern zum Methylsulfid weiter geht. Um die Bildung des Sulfids einigermaßen hintanzuhalten, muß ein großer Überschuß an Sulfhydrat angewandt werden; dadurch erhält man aber das Mercaptan, neben doch nicht zu vermeidendem Methylsulfid, auch mit Schwefelwasserstoff verunreinigt; von beiden muß es durch chemische Operationen getrennt werden, die immerhin umständlich und wenig angenehm sind. Auch sind noch sonst Schwierigkeiten zu überwinden und die Ausbeuten nicht gut.

In neuerer Zeit empfiehlt Sabatier³⁾ als allgemeine Darstellungsmethode für niedrigere Mercaptane, die Dämpfe des betreffenden Alkohols, hier also Methylalkohol, mit Schwefelwasserstoff über erhitzte Thorerde zu leiten. Jedoch gibt er an, daß die Ausbeute nur gut sei, wenn das Mercaptan nicht zu flüchtig sei und sich daher aus dem Überschußgas leicht kondensieren lasse. Diese Einschränkung gilt aber natürlich in erster Linie für Methylmercaptan. Außerdem leidet dies Verfahren für Laboratoriumszwecke an demselben Mangel wie das zuletzt genannte: das gebildete Mercaptan muß von Sulfid und Schwefelwasserstoff, hier außerdem noch von überschüssigem Methylalkohol getrennt werden.

Wir suchten für unsere Zwecke nach einem Verfahren, das aus leicht zugänglichem Material in einer Operation in verschlossener Apparatur direkt zu reinem Methylmercaptan führt. Offenbar kommt es hierfür darauf an, daß

1) J. Obermeyer, B. 20, 2919 [1887]; vergl. B. 18, 2758 [1885].

2) P. Klason, B. 20, 3409 [1887].

3) P. Sabatier und A. Mailhe, C. r. 150, 1219 [1910].

bei der Entstehung des Mercaptans kein Methylierungsmittel mehr anwesend und kein Schwefelwasserstoff, sowie kein anderer flüchtiger organischer Stoff zugegen ist. Es lag nahe, die Darstellung und Zersetzung des methylthioschwefelsauren Natriums zu versuchen, welches aus Thiosulfat und Jodmethyl erhalten worden ist¹⁾. Bei Anwendung der aus Preisgründen allein in Frage kommenden Methylierungsmittel, Dimethylsulfat oder Kaliummethylsulfat, haben wir aber einen irgend brauchbaren Weg nicht finden können.

Wir haben diese Versuche dann abgebrochen, da wir ein anderes Verfahren fanden, welches das genannte Ziel einfach und glatt erreicht; es beruht auf der bekannten Alkylierung des gewöhnlichen Thio-harnstoffs: In einem Kolben werden 76 g = 1 Mol. Thio-harnstoff mit 50 ccm Wasser und 63 g = $\frac{1}{2}$ Mol. Dimethylsulfat²⁾ vorsichtig erwärmt, wobei unter spontaner starker Wärmeentwicklung schnell alles in Lösung geht. In dieser ersten Phase der Reaktion wird nur die Hälfte des Thio-harnstoffs am S methyliert und in methylschwefelsauren Methyl-isothioharnstoff übergeführt; man erkennt dies daran, daß eine kleine Probe bei Zusatz von Alkohol in der Wärme nichts ausscheidet und mit Salzsäure und Chlorbarium noch keine nennenswerte Fällung gibt. Man kocht nun die Flüssigkeit; hierbei wird auch das im Anion der Methylschwefelsäure noch verfügbare Methyl zur Methylierung der zweiten Hälfte Thio-harnstoff verwendet, so daß alles in Methyl-isothioharnstoff-Sulfat übergeht. Nach 5—10 Min. kräftigen Siedens (ohne Rückfluß) beginnt dies Sulfat sich in Krystallen auszuscheiden; man tut gut, die Abscheidung durch Impfen mit bereits hergestelltem Salz zu erleichtern. Dann wird weiter gekocht, bis ein dicker, stark spratzender und kaum noch Flüssigkeit enthaltender Krystallbrei entstanden ist; eine zur Bildung weißer Nebel führende Überhitzung vermeide man. Man fügt dann wenig kaltes Wasser und soviel Alkohol zu, daß das Gesamtvolumen das Doppelte des Krystallbreis wird, schwenkt um, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Man erhält so zunächst 105 g des Sulfats als schneeweiße, glänzende Krystallmasse. Aus dem Filtrat destilliert man den Alkohol ab, kocht wiederum bis zu starkem Spratzen ein, fügt den abdestillierten Alkohol wieder zu und verfährt wie oben; man erhält so abermals etwa 20 g des Salzes, meist von ebenso guter Beschaffenheit wie die erste Portion; sollte es etwas gelblich sein, so läßt es sich durch Lösen in wenig heißem

¹⁾ W. Spring und E. Legros, vergl. B. 15, 946 [1882].

²⁾ Das Dimethylsulfat muß einigermaßen rein und säurefrei sein. Falls das käufliche Produkt nach Schwefeldioxyd riecht, so schüttelt man es mit wenig Sodalösung, trocknet sorgfältig und destilliert es.

Wasser und Krystallisieren unter Alkohol-Zusatz schnell und ohne Verlust reinigen. Gesamtausbeute also etwa 125 g = 90 % der Theorie. Das Salz ist nach dem Trocknen sofort rein; man erhält es, wie man sieht, schnell und mühelos, und da es geruchlos und völlig beständig ist, so kann man es gleich auf einmal in einer den voraussichtlichen Bedarf an Methylmercaptan deckenden Menge auf Vorrat bereiten.

Das *S*-Methyl-isothioharnstoff-Sulfat ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, in Alkohol völlig unlöslich; auf Zusatz von etwas Alkohol zu der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert es in großen, prachtvoll glänzenden Nadeln aus. Erheblich leichter als in Wasser löst es sich in verd. Salzsäure. Es schmilzt bei 244° unter Zersetzung.

Bisher sind das entsprechende Jodhydrat und Chlorhydrat beschrieben worden. Letzteres wurde von Dixon¹⁾ auf einem Umwege erhalten. Über die freie Base siehe unten.

0.5036 g Sbst.: 0.4250 g BaSO₄. — 0.5028 g Sbst.: 0.4216 g BaSO₄.
(C₂H₆N₂S)₂H₂SO₄. Ber. SO₄ 34.5. Gef. SO₄ 34.7, 34.5.

Zur Gewinnung von Methylmercaptan aus dem Sulfat wird eine je nach der gewünschten Menge Mercaptan abgewogene Menge des Salzes in einem Kölbchen mit der äquivalenten Menge kalter 5-n. Natronlauge (auf 70 g Salz also 100 ccm 5-n. NaOH) übergossen; dann wird der Kolben sofort an einen Rückflußkühler montiert, welcher oben ein Gasableitungsrohr trägt; dieses führt durch ein Probierringlas mit einigen ccm verd. Schwefelsäure und dann durch ein nicht zu kleines Chlorcalcium-Rohr zu dem auf etwa -15° gekühlten Kondensationsgefäß. Man erwärmt nun den Kolbeninhalt langsam; dabei zerfällt die durch das Alkali frei gemachte Isothioharnstoff-Base in Methylmercaptan und Cyanamid, welches sich weiterhin zu Dicyandiamid polymerisiert. Das Mercaptan entweicht unter Aufperlen in ruhigem Strome, der durch Regelung der Erwärmung leicht reguliert werden kann. Das Säureröhrchen dient zur Beobachtung des Gasstromes und zum Zurückhalten mitgehender Spureu von Ammoniak. Chlorcalcium als Trockenmittel ist das einzig genügend wirksame und wirkt auf gasförmiges Methylmercaptan selbst nicht merkbar ein. Man steigert die Temperatur im Kolben allmählich und erhitzt zum Schluß zu kräftigem Sieden, bis kein Gas mehr durch das Röhrchen passiert. Eine Bildung von Sulfid oder Disulfid, die ja auch nicht zu erwarten ist, erfolgt nicht, ebensowenig eine solche von Methylrhodanid; das aus dem Rückflußkühler ablaufende

¹⁾ A. E. Dixon, Soc. 83, 567 [1903].

Wasser ist völlig frei von Öltröpfchen, und das Gas wird, wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, von 30-proz. Kalilauge restlos und ohne Zurücklassung von Öltröpfchen verschluckt.

Zur Sicherheit kann man aber, wie wir das öfters ausgeführt haben, das Mercaptan zunächst in einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen weiten Probierring kondensieren und dann erst aus diesem, mit Siedesteinchen und einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer, in das mit Hähnen versehene Vorratsgefäß oder den Reaktionsapparat überdestillieren lassen; dabei geht die ganze Flüssigkeit konstant bei 6° über und hinterläßt bei Zimmertemperatur keinen Rückstand. Demnach kann bereits das erste Kondensat als rein gelten. Aus 70 g des Salzes erhält man 21—22 g Mercaptan, berechnet 24 g; Ausbeute also ca. 90 % der Theorie. Die Darstellung dauert, mit nochmaliger Destillation, je nach der Menge 10—25 Min.; sind Kältemischung und Verschlüsse gut, so tritt keinerlei Geruchsbelästigung auf. Man kann behaupten, daß das Arbeiten mit Methylmercaptan, gerade weil es bei gew. Temperatur gasförmig ist, angenehmer ist als mit flüssigen flüchtigen Mercaptanen, von denen immer Reste in den Gefäßen bleiben und in die Ausgüsse gelangen.

Allerdings ist Thioharnstoff, selbst der hier gut verwendbare »technische« (Kahlbaum), neuerdings kein ganz billiges Ausgangsmaterial mehr. Noch höher ist jedoch der für die käuflichen Methylierungsmittel in jedem Falle aufzuwendende Preis, und da hier von dem Dimethylsulfat beide Methylgruppen in guter Ausbeute ausgenützt werden, so dürfte das Verfahren billiger sein als das von Kaliumsulfhydrat ausgehende (käufliches Kaliumsulfhydrat ist viel teurer als Thioharnstoff). Außerdem scheidet die nach Austreiben des Mercaptans zurückbleibende Lösung beim Erkalten das gebildete Dicyandiamid aus, und zwar meist in so großen, schönen und weißen Nadeln, daß es nach bloßem Nachwaschen mit etwas Wasser, zur Entfernung von ein wenig beigemengtem Natriumsulfat, sofort rein ist. Man erhält so aus 70 g Sulfat ca. 16 g reines Dicyandiamid = 75 % der Theorie. Hat man also für Dicyandiamid Verwendung (z. B. zur Darstellung von Dicyandiamid-Salzen) so gestaltet sich die Arbeitsweise noch vorteilhafter.

Gelegenheitshalber wurden mit dem Methylmercaptan noch einige Versuche angestellt. Die Dichte als Flüssigkeit, über die sich bisher keine Angaben fanden, beträgt bei 0° 0.894. Ferner wurde es benutzt, um die dem oben beschriebenen Salze zugrunde liegende freie Base zu gewinnen, nämlich den

S-Methyl-isothioharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{:NH})(\text{NH}_2)$.

Daß Thioharnstoff, wie alle Thiamide, am Schwefel alkyliert wird, ist seit langem bekannt. Jedoch sind die einfachsten Isothioharnstoff-äther, z. B. der Methyläther, nur als Salze erhalten worden;

Versuche, aus diesen bei der Alkylierung von Thioharnstoff entstehenden Salzen die freien Basen abzuscheiden, werden stets als Mißlungen bezeichnet, mit der Begründung, daß diese Basen sich schon beim Freimachen zersetzten¹⁾. Nur höhermolekulare Isothioharnstoffäther, z. B. der Benzyläther, sind in substantia gefaßt worden²⁾. Schon letztere Tatsache zeigt, daß die Thioharnstoffäther an sich bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig sind; auch beginnt bei der oben beschriebenen Darstellung von Methylmercaptan die Zersetzung der freien Base erst in der Wärme.

Von dem Gedanken ausgehend, daß an dem bisherigen Mißlingen der Isolierung der einfachsten Vertreter dieser Basen weniger ihre Zersetzlichkeit als ihre Wasserlöslichkeit schuld sei, und daß ihre Isolierung aus den Salzen leichter gelingen würde, wenn die freie Base erst einmal in ihren Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnissen bekannt sei, wurde sie zunächst aus den Komponenten synthetisiert, in die sie umgekehrt zerfällt, nämlich aus Methylmercaptan und Cyanamid; analog wie früher die aromatischen Isothioharnstoffe von mir dargestellt wurden.

Eine ziemlich konzentrierte, absolut-ätherische Lösung von Cyanamid wird mit Kältemischung gekühlt, wobei ein Teil des Cyanamids auskrystallisiert, und ein kleiner Überschuß von Methylmercaptan hineinkondensiert; dann wird durch Herausnehmen aus der Kältemischung allmählich erwärmt. Nach In-Lösung-gehen des Cyanamids tritt nach einigen Minuten lebhaftes Aufsieden ein, wobei sofort wieder gekühlt wird. Als bald ist fast das ganze Reaktionsgemisch zu farblosen, schuppigen Krystallen erstarrt, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Schon die starke Wärmeentwicklung bei der Reaktion zeigt, daß bei tieferen Temperaturen ein erhebliches Energiegefälle zur Bildung der Base treibt.

Der so fast quantitativ entstandene *S*-Methyl-isothioharnstoff ist sofort rein, färbt sich aber an der Luft bald schwach rötlich. Der Stoff beginnt bei 75° zu sintern und schmilzt dann scharf bei 79°, im ersten Augenblick zu einer klaren Flüssigkeit, die aber sofort unter Aufschäumen Methylmercaptan entweichen läßt und in festes Dicyandiamid übergeht. Bei zu langsamem Erhitzen erhält man keinen Schmelzfluß, weil dann der Übergang in Dicyandiamid schon vorher beginnt. Leicht löslich in Wasser mit stark basischer Reak-

¹⁾ A. Claus, A. 179, 146 [1875]. — A. Bernthsen und H. Klinger, B. 11, 452 [1878]; 12, 574 [1879]. — H. Wheeler und H. Marriam, Am. 29, 478; C. 1903, 1 1308.

²⁾ Bernthsen und Klinger, B. 12, 575 [1879].

tion; sehr leicht auch in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, schwer in Äther. In verschlossenen Gefäßen läßt sich die Base im Eisschrank 1—2 Tage aufbewahren, riecht allerdings nach Mercaptan; bei längerem Aufbewahren enthält sie wachsende Mengen von Dicyandiamid. Man kann sie wieder reinigen durch Aufnahme in Aceton von Zimmertemperatur, Abfiltrieren vom ungelösten Dicyandiamid und Kühlen mit Eis; dabei scheidet sich meist schon ein Teil in farblosen, glänzenden Blättern wieder ab, reichlicher bei allmählichem Zusatz von eiskaltem Petroläther. Schmelzpunkt wie oben.

Zur Isolierung der Base aus ihren Salzen kommt es nunmehr nur darauf an, sie nicht in Wasser, sondern in einem leichter flüchtigen Lösungsmittel, nämlich Methylalkohol, in Freiheit zu setzen. Das Sulfat ist wegen seiner Unlöslichkeit in Methylalkohol nicht dazu geeignet, wohl aber das oben erwähnte Chlorhydrat, das aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Bariumchlorid leicht zu erhalten ist; seinen Schmelzpunkt fanden wir übereinstimmend mit Dixon zu 59—60°, also auffälligerweise tiefer als den der freien Base. Dieses Chlorhydrat wird in wenig absolutem Methylalkohol gelöst, unter Eiskühlung eine Lösung der berechneten Menge Natrium in wenig Methylalkohol zugegeben, vom Natriumchlorid abfiltriert, schnell im Vakuum-Exsiccator eingedampft, der Rückstand mit Aceton aufgenommen, filtriert und wie oben behandelt; man erhält ein mit dem oben beschriebenen identisches Präparat.

0.1758 g Sbst.: 0.1712 g CO₂, 0.1028 g H₂O, 0.4588 g BaSO₄.

C₂H₆N₂S. Ber. C 26.6, H 6.7, S 35.6.

Gef. » 26.6, » 6.5, » 35.8.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung der Base entweicht nur Methylmercaptan neben minimalen Spuren von Ammoniak (durch Neßlers Reagens gerade nachweisbar); zurück bleibt Dicyandiamid. Der Zerfall ist beim Kochen so gut wie quantitativ; 0.5116 g Base wurden in wenig Wasser gelöst, vorsichtig gekocht und eingedampft, der Rückstand bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; 0.2419 g Rückstand, berechnet 0.2388 g Dicyandiamid. Das Dicyandiamid war etwas grau gefärbt und schmolz bei 202° (statt 206°). Wäre aber daneben ein Zerfall nach der Gleichung C₂H₆N₂S = CH₃SCN + NH₃ eingetreten, so hätte weniger als die berechnete Menge Dicyandiamid gefunden werden müssen. Dieser Zerfall tritt bei der freien Base, im Gegensatz zu einigen früheren Angaben, nicht ein; die geringe Ammoniak-Bildung dürfte auf anderweitiger Zersetzung des primär entstandenen Cyanamids beruhen.

Das Sulfat und Chlorhydrat sind gegen Kochen ihrer wäßrigen Lösungen beständig. Wird das Chlorhydrat für sich allein höher erhitzt, so beginnt bei 160° eine Zersetzung, die gegen 200° lebhaft wird. Hierbei entsteht kein Mercaptan, sondern als Hauptprodukte bilden sich Methylrhodanid und Ammoniumchlorid, daneben stechend riechende flüchtige Stoffe unter Bräunung der Rückstände.

254. G. Schroeter: Über *o*-[Tetrahydro-naphthoyl-2]-benzoesäure und deren Reduktions- und Kondensationsprodukte.

{Aus dem Chem. Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.}

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Willstätter und Waldschmidt »Über hydrierte Phenyl-naphthyl-methan-carbonsäuren«¹⁾ veranlaßt mich zur Mitteilung eines Teiles meiner Tetralin-Arbeiten, die in systematischer Reihenfolge an anderer Stelle²⁾ beabsichtigt war.

Von demselben Gedankengange aus, den Willstätter und Waldschmidt eingangs ihrer Abhandlung entwickeln, versuchte auch ich im Jahre 1917 in Gemeinschaft mit Dr. C. Prigge zu bicyclischen perhydrierten Produkten der Formel $C_{17}H_{29}.COOH$ zu gelangen, die physiologisch und technisch wichtige, der Stearinsäure ähnliche Eigenschaften haben konnten. Da es sich aber darum handelte, im Großen anwendbare Methoden zu finden, so habe ich dieses Thema nur so lange verfolgt, als die Resultate den Anforderungen, welche im Kriege an die Technik hätten gestellt werden können, zu entsprechen schienen.

Ausgangsmaterial war das Tetralin (Naphthalin-tetrahydrid); die Kondensation des letzteren mit Phthalsäure-anhydrid mittels Aluminiumchlorids war a priori in ihrem Erfolg zweifelhaft. Denn wir hatten schon damals festgestellt, daß Tetralin durch Aluminiumchlorid in geringen Mengen und bei niedriger Temperatur weitgehend verändert wird³⁾; nur in starker Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln, die im Großen nicht durchführbar ist, hatte man bei einigen Tetralin-Aluminiumchlorid-Kondensationen Erfolg

¹⁾ B. 54, 1420 [1921].

²⁾ Vergl. die im nächsten Heft der Annalen d. Chemie erscheinenden ersten Abhandlungen über hydrierte Naphthaline.

³⁾ Vergl. Referat über meinen Vortrag in Nauheim, Umwandlung von Tetralin in Octrazen und Octantren, Ch. Z. 1920, 758, 885.