

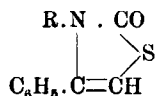
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXIV. Einwirkung von Bromacetophenon auf Senföle
und Thiourethane;

von

R. von Walther und H. Greifenhagen.

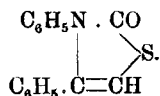
Infolge der großen Widerstandsfähigkeit der Kondensationsprodukte aus den symmetrischen Diphenyl- und Ditolythioharnstoffen und Bromacetophenon gegen Salzsäure, war es nicht gelungen, durch Abspaltung der Imidgruppe zu den entsprechenden Oxythiazolinen zu gelangen. Es waren Körper von der Form



erwartet worden.

Völtzkow¹⁾ hat auf eine Darstellung ähnlicher Körper aufmerksam gemacht. Er gelangte durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Senföle zu Körpern, die identisch waren mit den durch Spaltung mittels Salzsäure von Kondensationsprodukten aus symmetrischen Diphenyl- und Ditolythioharnstoffen und Monochloressigsäure erhaltenen Glykoliden.

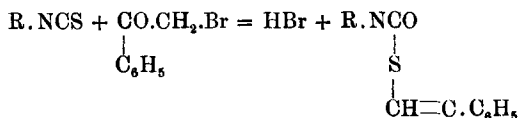
Es war zu erwarten, daß aus Phenylsenföl und Bromacetophenon analog ein Körper entstehen würde von der Formel



Es müßte bei direkter Vereinigung der beiden Komponenten unter HBr-Abspaltung eine etwas unwahrscheinliche

¹⁾ Ber. 13, 276, 1579.

Wanderung des Ketonsauerstoffatoms an den Kohlenstoff des Senföls angenommen werden:



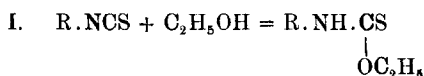
Bei der Kondensation, welche im Bombenrohr bei Gegenwart von Alkohol erfolgt, hatte sich stets in großer Menge Bromäthyl gebildet, welches beim Öffnen der Röhre entwich und entzündet, mit grüner Flamme brannte.

Wie aber von uns nachgewiesen werden konnte, nimmt der Alkohol tatsächlich an der Reaktion teil, und es ist der Alkoholsauerstoff, welcher sich an den Kohlenstoff des Senföls anlagert und dadurch die Bildung des Oxythiazolins erst ermöglicht.

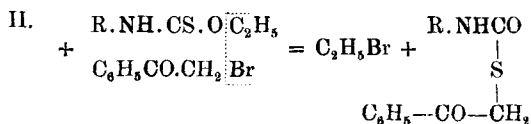
Wurde Bromacetophenon auf Senföl unter Anwendung von absolutem Benzol als Lösungsmittel unter der gleichen Bedingung wie mit Alkohol einwirken gelassen, so zeigte es sich, daß nicht die geringste Reaktion zu erzielen war.

Wie bereits Völtzkow beobachtete, erfolgte die Bildung des Phenylsenfölglykolids aus Phenylsenföl und Monochlor-essigsäure nur bei Gegenwart von Alkohol.

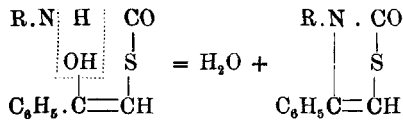
Die erste Phase der Reaktion besteht denn in einer Anlagerung des Alkohols an das Senföl unter Bildung eines Thiourethans:



Hierauf wirkt nun das Bromacetophenon ein, indem es an das Schwefelatom tritt unter Abspaltung von Bromäthyl:



Einzelne dieser Sulfide sind beständig und gehen erst unter der Einwirkung von Kondensationsmitteln in die zugehörigen Thiazolinderivate über.



Die Bildung der Oxythiazoline aus Phenylsenföl und aus p-Tolylsenföl konnte direkt erreicht werden, wenn in Gegenwart von Alkohol im Druckrohr gearbeitet wurde. Beim o- und m-Tolylsenföl war die Darstellung der Endprodukte auf diese einfache Weise nicht mehr möglich.

Daß zunächst Senföl mit Alkohol in Reaktion tritt unter Bildung des Thiourethans, konnte weiterhin bewiesen werden, indem man vom Thiourethan selbst ausging und darauf Bromacetophenon einwirken ließ. Es entstanden hierbei dieselben Oxythiazoline wie die aus Senföl, Bromacetophenon und Alkohol direkt erhaltenen. Es war auffallend, daß ein kurzes Erwärmen von Thiourethan und Bromacetophenon in alkoholischer Lösung zur Darstellung des Oxythiazolins genügte. Es ist offenbar die intermediäre Bildung der Thiourethane aus Senföl und Alkohol, welche das Arbeiten unter hohem Druck im Rohr erforderlich macht.

Die zweite Phase bildet nun die Anlagerung des Bromacetophenonrestes an das Schwefelatom unter Abspaltung von Bromäthyl. Das hierdurch entstehende Zwischenprodukt ist an und für sich ein beständiger Körper, konnte aber rein nur beim o-Tolylderivat isoliert werden.

Die Versuche mit Phenyl- und p-Tolylsenföl führten ohne weiteres zum Endprodukt, ohne daß das Auftreten der Zwischenprodukte augenscheinlich bemerkbar wurde. Die aus p- und m-Tolylthiourethan und Bromacetophenon erhaltenen Körper waren offenbar Gemische der erwarteten Oxythiazoline mit den Zwischenprodukten. Es bedurfte erst des längeren Kochens in Eisessig, um auch den letzten Rest des in dem Gemisch noch enthaltenen Zwischenproduktes zur Abgabe des Moleküls Wasser und damit zur Ringbildung zu bewegen.

Läßt man das Bromacetophenon auf o-Tolylthiourethan in alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man das Zwischenprodukt in reiner Form:

phenons, welches sich also nicht umgesetzt hatte, bemerkbar. In Wasser gegossen, mit Eis abgekühlt, schieden sich die Kristalle des Bromacetophenons vom Schmelzp. 50° aus, während das Phenylsenföl als Öl oben aufschwamm.

Darstellung der Tolylsenföle
aus den Ditolylthioharnstoffen durch Zersetzung
mit Essigsäureanhydrid.

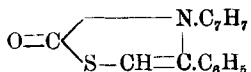
Die Senföle werden im allgemeinen durch Zersetzung der symmetrischen Dialkylthioharnstoffe mittels anorganischer Säuren dargestellt. So entsteht das Phenylsenföl aus Thiocarbamilid durch Erhitzen mit Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute. Wesentlich geringer ist jedoch dieselbe bei der Gewinnung der Tolylsenföle.

Zur Zersetzung wurden außer der Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure¹⁾ angewendet. Leider gelang es hierdurch nicht, befriedigende Ausbeuten zu erhalten, welche auch unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel nicht erhöht werden konnten. Auch die Verwendung von gasförmiger und alkoholischer Salzsäure war von keinem besseren Einfluß. Hinreichend gute Ergebnisse wurden beim Arbeiten mit Salzsäure im Bombenrohr erzielt. Die Dialkylthioharnstoffe wurden hierbei mit konzentrierten Salzsäure ca. 4 Stunden lang im Rohr auf 140° — 150° erhitzt.

Wesentlich einfacher und vorteilhafter gestaltet sich jedoch die Zersetzung mit Essigsäureanhydrid. Der Ditolylthioharnstoff wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5 bis 10 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Gießt man das Reaktionsprodukt in eine hinreichend große Menge Wassers, so scheidet sich ein gelbes Öl ab. Zur Zersetzung des im Überschuß angewendeten Essigsäureanhydrids wird ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasserdampf das Senföl übergetrieben. Durch Ausäthern erhält man dann das Senföl leicht in einer Ausbeute von 80% .

¹⁾ Liebermann, Natansohn, Ann. Chem. 207, 160; A. W. Hofmann, Ber. 15, 985.

p-Tolylsenfö! und Bromacetophenon.

 β -Phenyl-n,p-tolyl- μ -oxythiazolin,

p-Tolylsenfö! wurde mit der berechneten Menge Bromacetophenon in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang bei ca. 110° im Rohr erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwichen große Mengen von Bromäthyl. Aus der braunen Lösung schieden sich Nadelchen ab, die aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 130,5° zeigten.

0,1029 g Substanz gaben 0,2719 g CO₂ und 0,0492 g H₂O.

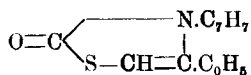
0,1053 g Substanz gaben 5 ccm N bei 25° und 750 mm Druck.

	Berechnet auf C ₁₆ H ₁₈ ONS:	Gefunden:
C	71,85	72,06 %
H	4,91	5,31 „
N	5,25	5,22 „

Ihren Eigenschaften nach glich diese schwache Base ganz dem aus Phenylsenfö! und Bromacetophenon hergestellten Körper.

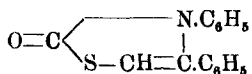
o-Tolylsenfö! und Bromacetophenon.

Erwartet wurde das Phenyl-o-tolyl- μ -oxythiazolin:



Zur Darstellung wurde genau wie vorher verfahren, jedoch konnte der erhoffte Körper nicht gefaßt werden. Selbst durch Erhitzen im Rohr bis auf 170° erfolgte die Bildung dieses Thiazolins nicht. Beim Öffnen der Röhre entwichen nur unbedeutende Mengen von Bromäthyl. Aus der dunkelgefärbten, dicken Flüssigkeit, welche einen widerlichen Mercaptangeruch verbreitete, konnten keine Kristalle isoliert werden. Beim Abdampfen erhielt man ein schmieriges, harziges Produkt, welches keine Reinigung zuließ. Ein Ausweg zur Darstellung dieser Oxythiazoline wurde in der Anwendung der entsprechenden Thiourethane gefunden.

Phenylthiourethan und Bromacetophenon.

 β, n -Diphenyl- μ -oxythiazolin,

Die Thiourethane wurden mit geringer Abänderung nach der von Schiff¹⁾ angegebenen Methode dargestellt.

Phenylsenföl wurde mit konzentriertem alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit angesäuertem Wasser übergossen und weiter erwärmt. Es schied sich ein Öl ab, welches beim Erkalten zu einer festen Kristallmasse erstarrte.

Molekulare Mengen des Phenylthiourethans und Bromacetophenons wurden mit wenig Alkohol ca. eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten derbe Prismen aus. Diese wurden teils aus Alkohol, teils aus Eisessig umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 124°.

0,1053 g Substanz gaben 0,2727 g CO₂ und 0,0429 g H₂O.

0,1464 g Substanz gaben 7 ccm N bei 12° und 750,5 mm Druck.

	Berechnet auf C ₁₅ H ₁₁ ONS:	Gefunden:
C	71,09	70,63 %
H	4,39	4,53 „
N	5,53	5,60 „

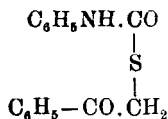
Der Körper ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Er ist fast unlöslich in verdünnter heißer Salzsäure, schwer löslich in konzentrierten Säuren, worin bereits ein Zusatz von Wasser Dissoziation hervorruft.

In diesen Löslichkeitsverhältnissen, ebenso wie im Schmelzpunkt stimmt dieser Körper vollständig mit dem aus Phenylsenföl und Bromacetophenon erhaltenen überein. Die Analyse bestätigt die Identität dieser Körper.

Bereits bei diesem Phenylkörper macht sich das Zugewesen des Zwischenproduktes

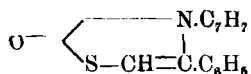
¹⁾ Ber. 9, 1316.



bemerkbar. Es bedurfte des längeren Kochens mit Eisessig, um den Austritt eines Moleküls Wasser und damit die Ringbildung zu erzwingen.

p-Tolylythiourethan und Bromacetophenon.

β -Phenyl-n,p-tolyl- μ -oxythiazolin,



Die Reaktion bei der Darstellung des p-Tolylythiurethans aus p-Tolylsenföhl mittels konzentrierten Natriumäthylats erfolgt unter großer Wärmeentwicklung bereits bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Zur Vervollständigung der Einwirkung wird dann schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser übergossen und das Thiourethan direkt mit Salzsäure abgeschieden.

Berechnete Mengen von p-Tolylythiourethan und Bromacetophenon wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Beim Erkalten schieden sich derbe Kristalle ab, die zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert werden mußten. Sie bestehen aus fächerförmig zusammengesetzten Nadeln vom Schmelzp. 130,5°

0,1279 g Substanz gaben 0,3351 g CO₂ und 0,0555 g H₂O.

0,1113 g Substanz gaben 5,1 ccm N bei 12° und 760 mm Druck

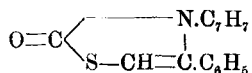
	Berechnet auf C ₁₈ H ₁₃ ONS:	Gefunden:
C	71,85	71,46 %
H	4,91	4,82 „
N	5,25	5,44 „

Die Analyse bestätigt also das Zugesein des erwarteten Körpers, auch sein Schmelzpunkt stimmt mit dem aus p-Tolylsenföhl und Bromacetophenon erhaltenen Oxythiazolin überein. Ebenso sind die Löslichkeitsverhältnisse die gleichen.

Er ist wenig löslich in konzentrierter Salzsäure. In kochendem Wasser ist er etwas löslich, in kaltem unlöslich. Sehr leicht löst er sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther.

m-Tolythiourethan und Bromacetophenon.

β -Phenyl-n,m-tolyl- μ -oxythiazolin,



Das auf gleiche Weise erhaltene m-Tolythiourethan kondensiert sich mit Bromacetophenon direkt bei der Vereinigung. Bringt man beide Körper in molekularem Mengenverhältnis zusammen, so tritt unter Gasentwicklung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ eine Temperaturerhöhung ein, und das Ganze erstarrt plötzlich zu einer festen Kristallmasse, welche mit heißem Alkohol ausgezogen wird.

Die Darstellung gelingt in ebenso guter Ausbeute durch Kochen des Thiourethans mit Bromacetophenon in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten kristallisieren dann Nadelchen vom Schmelzp. 123°

0,1287 g Substanz gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0570 g H_2O .

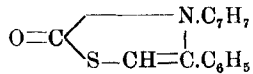
0,2072 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 14° und 743 mm Druck.

	Berechnet auf $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ONS}$:	Gefunden:
C	71,85	71,54 %
H	4,92	4,92 „
N	5,25	5,44 „

Der Körper charakterisiert sich als äußerst schwache Base. Er löst sich in konzentrierten Säuren, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser daraus wieder aus.

Er ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

o-Tolylothiourethan und Bromacetophenon.

 β -Phenyl-n,o-tolyl- μ -oxythiazolin,

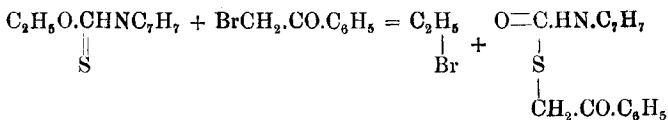
Bringt man o-Tolylothiourethan und Bromacetophenon direkt zusammen und erwärmt das Gemisch etwas, so tritt plötzlich unter Aufschäumen eine lebhaftere Reaktion ein und das Ganze erstarrt zu einer festen Kristallmasse. Diese wird in heißem Alkohol gelöst, woraus feine Nadelchen vom Schmelzp. 138° kristallisieren.

0,1252 g Substanz gaben 0,3092 g CO₂ und 0,0633 g H₂O.

0,1854 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 12° und 762 mm Druck.

	Berechnet auf C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ S:	Gefunden:
C	67,31	67,36 %
H	5,31	5,62 „
N	4,92	5,01 „

Es hatte sich demnach nach erfolgter Anlagerung von Bromacetophenon an das Thiourethan unter Abspaltung vom Bromäthyl ein Zwischenprodukt ein Sulfid gebildet, welches durch große Beständigkeit ausgezeichnet ist.



Es hat die Eigenschaft, daß es sich beim Erwärmen in Natronlauge zu einer gelben Flüssigkeit löst. Es tritt hierbei Geruch nach Acetophenon auf. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein flockiger Niederschlag aus, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bezw. einem Sulfid bemerkbar macht.

Um den Austritt eines Moleküls Wasser, d. h. die Ringbildung zu erzwingen, wurde der Körper in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung ca. 15 Stunden lang sich selbst überlassen. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich allmählich grünlich. Mit Wasser verdünnt, fällt auf Zusatz von Ammoniak ein flockiger Niederschlag aus, der unter

Wasser schmilzt. Dieser Niederschlag läßt sich aus Eisessig umkristallisieren. Die dabei erhaltenen derben Kristalle besitzen den Schmelzp. 109°.

Man erreicht die Ringbildung auch durch stundenlanges Kochen in Eisessig. Man erhält auf diese Weise ebenfalls weiße, derbe Kristalle vom Schmelzp. 109°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Ringbildung.

0,1016 g Substanz gaben 0,2678 g CO₂ und 0,0484 g H₂O.

0,1353 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 13° und 744 mm Druck.

	Berechnet auf C ₁₆ H ₁₃ ONS:	Gefunden:
C	71,85	71,89 %
H	4,91	5,29 „
N	5,25	5,30 „.

In konzentrierten Säuren ist die Substanz löslich.

Sehr leicht löst sie sich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die silberglänzenden Blättchen des schwefelsauren o-Toluidins vom Schmelzp. 210°.

Die Arbeit wird fortgesetzt werden.

Dresden, im Februar 1907.
