234. Margarethe Böse: Über einige Schwefelderivate des Isopropylamins.

[Aus dem Berliner Chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 9. September 1920.)

Wie S. Gabriel und H. Ohle kürzlich¹⁾ gezeigt haben, geht Propylen-imin (I.) durch Anlagerung von Halogenwasserstoff, Schwefligsäure, Schwefelkohlenstoff unter Ringöffnung in Derivate des Isopropylamins über: So verläuft z. B. die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes unter Bildung von 4-Methyl-2-mercaptothiazolin (II.) gemäß der Gleichung:

Ich habe die letztere Verbindung benutzt, um einige schwefelhaltige Isopropylamin-Abkömmlinge zu gewinnen.

Bei der Bereitung des Ausgangsmaterials, d. i. β -Brompropylamin-Bromhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HBr, nach Uedinck²⁾ aus Allylsenöl zeigte es sich, daß man das rohe hygroskopische Salz reinigen kann, indem man es (40 g) in 30 ccm Eisessig löst, dann 60 ccm Essigester, darauf 20 ccm absol. Äther unter Schütteln zusetzt, schnell von den ausfallenden Verunreinigungen abfiltriert und nun 40 ccm Äther zugibt. Beim Reiben und Kühlen unter Ausschluß von Feuchtigkeit scheidet sich jetzt das schneeweiße Salz ab ($\frac{2}{3}$ des rohen), das man mit einem Gemisch von 1 Tl. Eisessig und je 2 Tln. Essigester und Äther wäscht.

Allein für die weitere beschriebene Verarbeitung bietet das gereinigte Salz keine Vorteile gegenüber dem rohen. Es wird mit der äquimolaren Menge Normalnatron bei 50° in Propylen-imin verwandelt und nun mit überschüssigem Alkali aus einer Kupferblase destilliert. Im Destillat bestimmt man die Base durch Titration, fügt etwas mehr als die äquivalente Menge *n*-Natron und Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt das Ganze etwa 2 Stdn. lang.

Die Flüssigkeit samt der darin ausgeschiedenen zähen Masse wird mit viel Wasser gekocht und von etwas ungelöster Substanz abfiltriert, dann auf dem Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein öliges Rückstand, der schließlich erstarrt. Man erwärmt ihn mit verd. Kalilauge und filtriert von der ungelösten zähen Masse ab; aus dem Filtrat wird das reine 4-Methyl-2-mercaptothiazolin (II.) mit festem Salmiak gefällt.

Es ist nicht unbedingt erforderlich, das Propylen-imin, wie oben gefunden, durch Abblasen zu isolieren³⁾; doch wird dadurch die Aus-

¹⁾ B. 50, 518 [1917]. ²⁾ B. 32, 968 [1899]. ³⁾ B. 50, 814 [1917].

beute an Thiazolin etwas besser. Sie war immer nur gering und betrug im günstigsten Falle 25 % der Theorie.

Die Hydrolyse des 4-Methyl-2-mercapto-thiazolins unter Ringsprengung war nach den Beobachtungen, die S. Gabriel, E. Leupold¹⁾ und W. Mylius²⁾ an ähnlich gebauten Verbindungen gemacht haben, zu erwarten.

Der Mercaptokörper wird mit der 20-fachen Menge 20-proz. Salzsäure ca. 120 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe der Lösung nach dem Verdunsten einen in kaltem Wasser leicht löslichen Rückstand hinterläßt. Dann dampft man sie auf dem Wasserbad ein; nach kurzem Stehen erstarrt der farblose Sirup krystallinisch. Er besteht aus β -Mercapto-isopropylamin-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$, HCl, in welches das Thiazolin neben CO_2 und H_2S zerfallen ist.

Zur Reinigung löst man 1 g des Salzes in 2 ccm warmem absol. Alkohol, gibt 10 ccm Essigäther dazu und läßt die filtrierte Lösung mehrere Stunden stehen. Es fallen Nadelbüschel aus; sie sintern bei 90° und schmelzen bei 94°. Das reine Salz gibt mit Sublimat keine Fällung.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in Wasser mit festem Silbernitrat versetzt. Die Lösung blieb zunächst klar; erst allmählich fiel ein Niederschlag aus. Man erhitzt zum Sieden und gibt konz. Salpetersäure hinzu. Unter starker Entwicklung nitroser Gase fand eine heftige Zersetzung und Ausfällung von Chlorsilber statt.

0.2925 g Sbst.: 0.3261 g AgCl.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NSCl}$. Ber. Cl 27.78. Gef. Cl 27.58.

1. 0.2 g des Chlorhydrats werden mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natriumpikrat versetzt. Von der geringen Trübung filtriert man ab und läßt das Filtrat auf einem Uhrglase freiwillig abdunsten. Die sich in kurzen Prismen absetzenden Krystalle werden wiederholt mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Sie schmelzen bei 123°. Die Analyse wurde durch Verschmelzen mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat in einem kleinen Platintiegel, der in einem größeren umgestülpt war, ausgeführt. Es liegt das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NS}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, vor.

0.1143 g Sbst.: 0.08966 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$. Ber. S 10.01. Gef. S 10.77.

2. Zu der wäßrigen Lösung von 1 g des reinen Mercapto-isopropylamin-Chlorhydrats gibt man Jod (ber. = 0.99 g), gelöst in Jodkalium-Lösung, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet. Es entsteht durch Oxydation das β, β' -Diamino-dipropyldisulfid:

¹⁾ ebenda 31, 2834 [1898].

²⁾ ebenda 49, 1091 [1916].

Das Amin wird durch Ätzkali als stark alkalisches Öl abgeschieden und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers dampft man das Öl mit Salzsäure ein. Der krystallinische Rückstand wird in heißem gewöhnlichem Alkohol gelöst und das Chlorhydrat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2, 2 \text{HCl}$, mit warmem Essigäther in Nadelchen gefällt. Nach langsamer Dunkelfärbung schmilzt es bei 212° .

0.1256 g Sbst.: 0.1419 g AgCl. .

$\text{C}_6 \text{H}_{18} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{Cl}_2$. Ber. Cl 28.01. Gef. Cl 27.95.

Aus dem Chlorhydrat und $1/10$ -n. Natriumpikrat erhält man das goldgelbe Pikrat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2, 2 \text{C}_6 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_7$, in rechteckigen Platten, die unter Dunkelfärbung bei 198° sintern und unter Zersetzung bei 201° schmelzen.

0.1686 g Sbst.: 24.85 ccm N (16° , 766 mm).

$\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{N}_6 \text{O}_{14} \text{S}_2$. Ber. N 17.55. Gef. N 17.36.

Das mit Benzoylchlorid und Natronlauge aus dem Disulfid erhaltliche Dibenzoylderivat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2$, krystallisiert in Blättchen, die bei 157° stark sintern und bis 170° schmelzen.

0.1430 g Sbst.: 8.95 ccm N (17° , 757 mm).

$\text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{O}_2$. Ber. N 7.21. Gef. N 7.19.

3. 1 g Mercapto-isopropylamin-Chlorhydrat wird mit 3 ccm Benzoylchlorid in einem Kölbchen 20 Minuten über freier Flamme erhitzt; hierbei entweicht Chlorwasserstoff. Die braune Flüssigkeit gießt man in Wasser, gibt wenig Salzsäure dazu und destilliert das überschüssige Benzoylchlorid ab. Danach macht man alkalisch und leitet Wasserdampf ein; es geht als farbloses Öl,

über, das einen scharfen, an Petersilie erinnernden Geschmack besitzt. Es wurde als Pikrat und Bichromat charakterisiert.

Das Pikrat, $\text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{NS}, \text{C}_6 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_7$, krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Tafeln, sintert bei 119° und schmilzt bei 124° .

0.1534 g Sbst.: 0.2664 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1818 g Sbst.: 21.5 ccm N (16° , 759 mm).

$\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{N}_4 \text{SO}_7$. Ber. C 47.28, H 3.47, N 13.79.

Gef. » 47.37, » 3.77, » 13.80.

Das isomere 5-Methyl-2-phenyl-thiazolin-Pikrat¹⁾ schmilzt bei $160-161^\circ$.

Das Bichromat, $(\text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{NS})_2, \text{H}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$, fällt als orangefarbener Niederschlag aus, den man auf Ton trocknet; er zersetzt sich unter 100° .

0.3625 g Sbst.: 0.0945 g $\text{Cr}_2 \text{O}_3$.

$\text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$. Ber. $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 26.55. Gef. $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 26.32.

¹⁾ B. 31, 2835 [1898].