

eingedampft, mit sehr wenig kaltem Wasser wieder gelöst, filtrirt und schliesslich völlig eingedampft: der verbliebene farblose Syrup (ca. 7 g) wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol verrührt, filtrirt, das Filtrat eingengt und über Nacht im Exsiccator in die Kälte ( $-2^{\circ}$ ) gestellt, worauf es zu einem Brei spitzrhombischer, wasserklarer Kryställchen erstarrte. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben letztere bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_2H_5NSCl$	I.	II.	III.
C	21.15	21.46	—	—
H	7.05	7.16	—	—
N	12.34	—	12.56	—
S	28.19	—	—	27.03
Cl	31.28	—	—	32.61

aus welchen hervorgeht, dass

salzsaures Amidomercaptan  $(HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)HCl$  vorliegt. Das merkliche Deficit an Schwefel und das Plus an Chlor, welches die Analysen aufweisen, ist vielleicht durch eine geringe Beimengung von salzsaurem Chloräthylamin hervorgerufen. Das salzsaure Amidomercaptan schmilzt bei  $70-72^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Salz ist hygroskopisch, leicht in Alkohol und Wasser löslich, zeigt einen stark süsslich bitteren, an Schwefelwasserstoffwasser erinnernden Geschmack und giebt, wenn man es mit concentrirter Kalilauge übergiesst, keine Oelabscheidung; beim Erwärmen mit Kalilauge macht sich ein schwach basischer Geruch bemerkbar.

### 233. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Dritte Mittheilung<sup>1)</sup>.]

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXIII.]

(Vorgetragen am 11. Februar.)

#### I. Freies Bromäthylamin.

In den früheren Mittheilungen über den vorliegenden Gegenstand sind zwei Salze der bromirten Base, nämlich das Bromhydrat, und das Pikrat beschrieben worden. Um eine Lösung der freien Base zu erhalten, übergiesst man 5 g Bromäthylaminbromhydrat in einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 566, 1049 und 2664.

Scheidetrichter mit 10 ccm 33 procentiger Kalilauge, wobei sich die Base als schweres Oel zu Boden senkt; fügt man nun etwa 15 ccm Benzol hinzu und schüttelt, so verschwindet das Oel, und man erhält eine benzolische Lösung von Bromäthylamin. Dass letzteres in der That unzersetzt in der Lösung enthalten ist, geht — abgesehen von den späterhin zu beschreibenden Umsetzungen — aus folgenden Versuchen hervor. Lässt man einige Tropfen der Lösung an der Luft verdunsten, so bleibt ein Oel, welches sehr bald zu einer krystallinischen, hygroskopischen Masse erstarrt: letztere ist ein Carbonat der Base, da sie sich mit beim Uebergiessen mit Mineralsäuren unter Schäumen löst und mit Pikrinsäure das früher beschriebene, nach dem Trocknen bei 130—132° schmelzende Bromäthylaminpikrat liefert.

Versetzt man die benzolische Lösung der Brombase mit Jodmethyl, so trübt sie sich bald, und es senkt sich eine schwere Oelschicht zu Boden, welche langsam theilweise erstarrt; nach 2—3 stündigem Stehenlassen wird das Benzol abgegossen und der feste Rückstand mit Holzgeist gekocht, bis die zähe, krystallinische Masse in ein weisses Krystallpulver übergegangen ist; es wird nach dem Erkalten des Holzgeistes abfiltrirt und in wenig heissem Wasser gelöst, aus welchem es in kleinen, häufig kochsalzähnlichen Individuen anschießt. Der Analyse zufolge

Ber. für $C_5H_{13}NJBr$	Gefunden
C 20.41	20.18 pCt.
H 4.42	4.45 »

ist die Substanz als Trimethylbromäthylammoniumjodid,  $(CH_3)_3(C_2H_4Br)NJ$ , aufzufassen, also mit der Verbindung identisch, welche Baeyer <sup>1)</sup> erhielt, indem er Hofmann's Trimethylbromäthylammoniumbromid aus heisser Jodwasserstoffsäure umkrystallisirte.

## II. Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium.

Wenn bromwasserstoffsäures Bromäthylamin sich ähnlich gewissen anderen Aminalsalzen z. B. dem Benzylaminchlorhydrat mit Rhodankalium unter Bildung eines Thioharnstoffes umsetzte, so liess sich angesichts der Leichtbeweglichkeit des Bromatoms erwarten, dass der zunächst entstandene Bromäthylthioharnstoff



nicht beständig sein, sondern Bromwasserstoff abspalten würde: hierbei konnten je nach der Stellung des austretenden Wasserstoffes verschiedene Körper mit ringförmiger Atomgruppierung entstehen. Eine Umsetzung in der angedeuteten Richtung vollzieht sich nun in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 312.

der That so leicht und schnell, dass von der Isolirung des als Zwischengliedes angenommenen Bromäthylthioharnstoffes Abstand genommen werden musste. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Eine Lösung von 28.5 g Bromäthylaminbromhydrat und 16 g Rhodankalium in wenig heissem Wasser wird auf dem Wasserbade so lange eingedunstet, bis der anfangs entstandene, von ausgeschiedenem Bromkalium durchsetzte Brei in eine harte, trockene Krystallkruste übergegangen ist. Dann kocht man die zerkleinerte Masse mit 100 ccm absolutem Alkohol auf, filtrirt die siedende Lösung vom Bromkalium ab und lässt erkalten, worauf lange, farblose Nadeln (18.5 g) anschiessen, welche sich leicht in Wasser lösen, und bei 172<sup>o</sup>.5—173<sup>o</sup>.5 schmelzen; sie sind zusammengesetzt nach der Formel

$C_3H_7N_2SBr$	
Ber. für $C_3H_7N_2SBr$	Gefunden
Br 43.72	43.53 pCt.

Die Verbindung ist nicht etwa, wie man nach der Formel vermuthen könnte, rhodanwasserstoffsäures Bromäthylamin



da ihre Lösung nicht die Reaction der Rhodanwasserstoffsäure mit Eisenoxydsalz zeigt. Ebenso wenig stellt sie den erwarteten Bromäthylthioharnstoff  $C_2H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  dar; sie ist vielmehr das Bromhydrat einer neuen Base  $C_3H_6N_2S$ , wie folgende Beobachtungen lehren.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Kalilauge verwandelt sich die Bromverbindung in ein Oel, welches allmählich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt und als solche aus der Flüssigkeit herausgehoben werden kann; weitere Mengen der nämlichen Verbindung können durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol der alkalischen Mutterlauge entzogen werden. Der neue Körper löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, krystallisirt aus letzterem in farblosen, flachen Nadeln und Schuppen vom Schmelzpunkt 84—85<sup>o</sup> und besitzt die Formel  $C_3H_6N_2S$ :

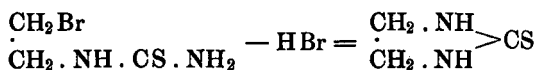
Ber. für $C_3H_6N_2S$		Gefunden
N 27.45		27.36 pCt.
S 31.37		30.56 »

Der Körper ist eine starke Base: seine wässrige Lösung färbt Lakmus intensiv blau und reagirt so stark alkalisch, dass man ihn titriren kann: so wurden zur Absättigung einer Lösung von 1.4337 g Base unter Anwendung von Methylorange

	Verbraucht	Berechnet
Normal-Salzsäure	13.8	14.06 ccm.

Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung liefert beim Eindunsten ein Chlorhydrat, welches aus siedendem Alkohol in langen, farblosen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 198—199° anschiesst; die Lösung des Salzes giebt mit Pikrinsäure ein schwerlösliches, aus heissem Wasser in Nadeln anschliessendes Pikrat, welches unter vorangehendem Erweichen bei 235° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammenschmilzt, aus welcher Gasblasen entweichen; das Goldsalz und Platinsalz der Base sind schwerlösliche, aus warmem Wasser krystallisirbare, orange- resp. citronengelbe Fällungen. Die Base selber zerfällt bei der Destillation, verdunstet aber langsam bereits auf dem Wasserbade unter Entwicklung von weissen Dämpfen, welche einen eigenthümlichen basischen Geruch besitzen. Durch zweistündiges Erhitzen mit der sechsfachen Menge Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.49 auf 200° wird die Base theilweise zerlegt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Nimmt man an, dass sich durch Umlagerung des Bromäthylaminrhodanids zunächst Bromäthylthioharnstoff gebildet habe, so könnte die Base z. B. nach folgendem Schema entstanden sein



d. h. sie müsste mit Hofmann's Aethylthioharnstoff<sup>1)</sup> identisch sein, was aber nicht der Fall ist, da letzterer erst bei 194° schmilzt und mit Säuren keine Verbindungen eingeht. Die schwefelhaltige Base ist also mit Aethylthioharnstoff nur isomer und möge daher

#### Aethylenpseudothioharnstoff, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S,

genannt werden. Ihre Constitution ergibt sich mit fast völliger Sicherheit aus der Umwandlung, welche sie bei der Oxydation mit Bromwasser erleidet.

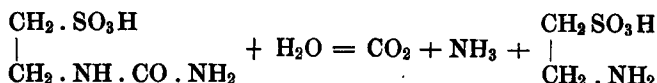
Man versetzt zu dem Ende eine Lösung von 4 g bromwasserstoffsauerm Aethylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser allmählich mit 400 ccm Bromwasser; die ersten Antheile des letzteren rufen eine orangegelbe, beim Schütteln völlig wieder verschwindende Emulsion hervor, die späteren Antheile bewirken Abscheidung eines gelbbraunen Oeles, welches aber allmählich verschwindet, wenn man die Mischung über Nacht stehen lässt und dann im Kolben auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Die von überschüssigem Brom gelbgefärbte Lösung wird nun auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des Wassers und der Bromwasserstoffsäure erhitzt und die als Rückstand verbliebene, schwachbräunliche Salzmasse (ca. 3.5 g) in etwa 10 ccm heissem Wasser gelöst; beim Erkalten der Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 242.

schiessen kleine, wohlausgebildete, derbe Krystalle an, welche halogenfrei sind, sich in Wasser mit schwach saurer Reaction lösen, bei allmählichem Erhitzen gegen  $180^{\circ}$  zu sintern beginnen und sich bei etwa  $190-198^{\circ}$  in einen zähflüssigen Schaum verwandeln; ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_3H_8SN_2O_4$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 21.43	21.77	—	— pCt.
H 4.76	4.93	—	— »
N 16.67	—	16.74	— »
S 19.05	—	—	18.17 »

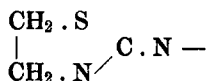
Den berechneten Werthen liegt die Formel  $C_3H_8SN_2O_4$  d. i. die Formel der von E. Salkowski<sup>1)</sup> aus Taurin und Kaliumcyanat dargestellten Taurocarbaminsäure  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  zu Grunde, welche durch Erhitzen mit Barytwasser auf  $130-140^{\circ}$  in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin zerfällt. Das Oxydationsproduct des Aethylenpseudothioharnstoffs ist nun mit Taurocarbaminsäure identisch, denn es wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $160$  bis  $170^{\circ}$  (bei Anwendung von Barytwasser sprangen die Röhren wiederholt) ebenfalls in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin gespalten nach der Gleichung:



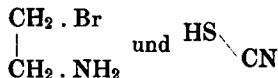
Durch die Bildung der Taurocarbaminsäure bei der Oxydation des Aethylenpseudothioharnstoffs, welche sich durch die Gleichung



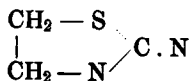
ausdrücken lässt, ist die Gruppierung der Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome im Sinne des Schemas



gegeben. Erwägt man ferner, dass der Aethylenpseudothioharnstoff aus Bromäthylamin und Rhodanwasserstoff d. h. aus

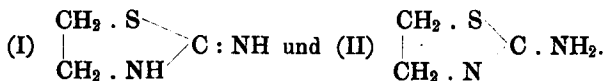


entstanden ist, so ergibt sich ferner die im folgenden Schema punktirt gezeichnete Bindung zwischen C und S:

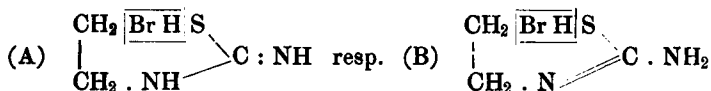


<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1192.

Im vorstehenden Skelett fehlen zur Vervollständigung der Molecularformel des Aethylenpseudothioharnstoffs nur noch zwei Wasserstoffatome; dieselben können nur entweder auf die beiden Stickstoffatome vertheilt sein, oder beide an dem ausserhalb des Ringes befindlichen Stickstoffatome haften, d. h. es kommen für den Aethylenpseudothioharnstoff nur folgende 2 Constitutionsformeln in Betracht:



Verbindungen der angegebenen Constitution werden sich durch Austritt von Bromwasserstoff aus den labilen Formen des Bromäthylthioharnstoffs

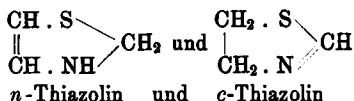


gebildet haben, und können nach der von Hantzsch<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Nomenclatur  $\mu$ -Imidothiazolidin resp.  $\mu$ -Amido-*c*-thiazolin<sup>2)</sup> genannt werden.

Die Formel II durch den Nachweis einer Amidogruppe zu begründen, ist nicht gelungen: es versagte nämlich ebenso wie bei den Amidothiazolen<sup>3)</sup> auch bei der vorliegenden Base sowohl die Senfölgewie die Isonitrilprobe; auch die Lösung des salpetrigsauren Aethylenpseudothioharnstoffs, welche aus dem Bromhydrat und Silbernitrit entsteht, lässt sich ohne Zersetzung kochen und einengen<sup>4)</sup>, zeigt also eine Beständigkeit, welche bei primären Aminen nur selten anzutreffen ist; endlich findet auch das weiter unten geschilderte Verhalten der Schwefelbase gegen Jodmethyl seine einfachste Erklärung, wenn man nicht die Amidiformel II sondern die Imidiformel I zu Grunde legt. Erwägt man aber, dass der Aethylenpseudothioharnstoff den  $\mu$ -Amido-

1) Ann. Chem. Pharm. 249, 1. (Diese Berichte XXII, Ref. 17.)

2) Die von Thiazol  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{S} \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{array} \rangle \text{CH}$  sich ableitenden beiden Dihydrothiazole mögen als

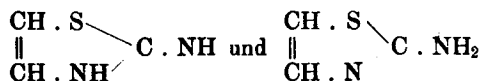


unterschieden werden.

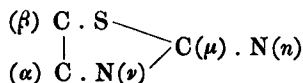
3) Hantzsch und Weber, diese Berichte XX, 3121.

4) Erst wenn die Lösung syrupförmig geworden ist, verwandelt sie sich unter Schäumen in ein gelbes Harz.

thiazolen äusserst ähnlich ist, und dass letztere die Erscheinung der Tautomerie<sup>1)</sup> darbieten d. h. im Sinne der beiden Formeln

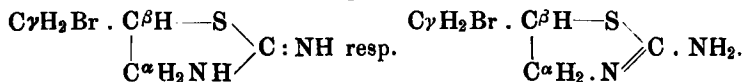


reagiren, so erscheint es recht wohl möglich, dass die weitere Untersuchung zu Beobachtungen führen wird, die besser mit Formel II harmoniren werden. Aus dieser Erwägung soll die vorliegende Base weder als  $\mu$ -Imidothiazolidin noch als  $\mu$ -Amido- $c$ -thiazolin (s. o.) — welche Benennungen eine ganz bestimmte Vertheilung der beiden fraglichen Wasserstoffatome voraussetzen — bezeichnet, sondern weiterhin Aethylenpseudothioharnstoff (Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff) genannt werden. Die Stellung der Substituenten im Thiazolinring der fraglichen Base wird nach dem Vorgange von Hantzsch durch griechische Buchstaben und die Stellung am  $N$  der Seitenkette durch den Buchstaben  $n$  im Sinne des Schemas



ausgedrückt werden.

Der Uebergang eines halogenisirten Alkylthioharnstoffs in das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden Base, wie er im Vorangehenden bei der Bildung des Aethylenpseudothioharnstoffs angenommen wird, ist bereits früher von Maly<sup>2)</sup> bei der Untersuchung des aus Brom und Allylthioharnstoff erhältlichen Dibromids  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{SBr}_2$  (=  $\text{C}^\gamma\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{C}^\beta\text{HBr} \cdot \text{C}^\alpha\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ?) beobachtet worden: letzteres verhält sich nämlich wie das Bromhydrat einer bromhaltigen Base, denn es wird durch Chlorsilber in ein Chlorhydrat  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{SBr} \cdot \text{HCl}$  und durch Silberoxyd in eine stark alkalische Base  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SBrOH}$  (=  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{SBr} + \text{H}_2\text{O}$ ?) verwandelt<sup>3)</sup>; diese könnte man im Hinblick auf die vorliegende Untersuchung wie folgt formuliren:



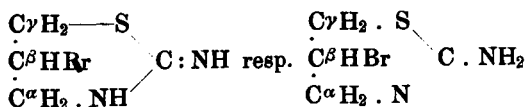
Doch ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Ringschliessung nicht das am  $\beta$ - sondern das am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom befindliche (entständige)

<sup>1)</sup> Traumann, Ann. Chem. Pharm. 249, 53.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für prakt. Chem. 1867, 42.

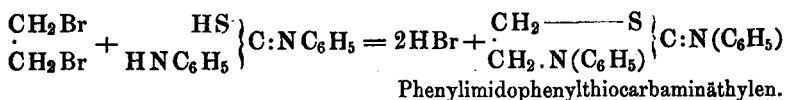
<sup>3)</sup> Auch durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylthioharnstoff bildet sich — offenbar unter vorangehender Entstehung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  — das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden öligen Base, welche mit dem Allylthioharnstoff isomer ist und später beschrieben werden soll. Voraussichtlich werden andere Säurederivate des Allylamins eine ähnliche Umlagerung erleiden.

Bromatom als Bromwasserstoff ausgetreten ist, d. h. dass die Formeln

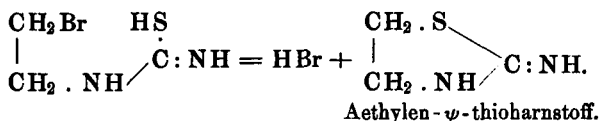


zutreffen: denn auch  $\gamma$ -Brompropylaminrhodanid,  $(\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)\text{HSCN}$ , lagert sich ähnlich dem Bromäthylaminsalz in eine stark alkalisch reagierende Base  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  um, wie ich demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. William Lauer mittheilen werde.

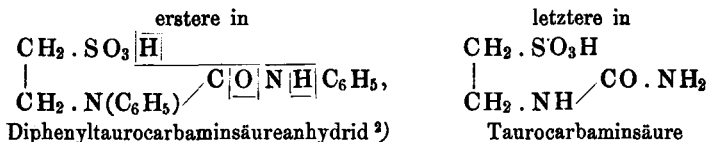
Betrachtet man den Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff der oben gegebenen Formel I entsprechend als Diimidoverbindung, so erscheint er als erstes Glied der Reihe von Verbindungen, welche nach Will<sup>1)</sup> aus Aethylenbromid und disubstituirten Thioharnstoffen z. B. nach folgender Gleichung entstehen:



Hiermit lässt sich in Parallele stellen:



Auch in dem Verhalten der beiden Verbindungen bei der Oxydation tritt unverkennbare Analogie hervor, insofern



übergeht.

Weiterhin spricht, wie bereits oben angedeutet worden ist, das

#### *Verhalten des Aethylen- $\psi$ -thioharnstoffs gegen Jodmethyl*

für die Diimidformel. Wenn man nämlich eine Mischung von 4 g der Schwefelbase, 10 ccm Holzgeist und 6 g Jodmethyl in einer Druckflasche entweder  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt und dann erkalten lässt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 343.

<sup>2)</sup> Andreasch, Monatsh. für Chem. 4, 134 (diese Berichte XVI, 963).



oder bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen lässt, so scheiden sich spitzige, farblose Krystalle ab, welche bei 159—160° schmelzen, sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Aether und Benzol lösen und den Analysen zufolge das Jodmethylat,  $C_3H_6N_2S \cdot CH_3J$ , darstellen:

Ber. für $C_4H_9N_2SJ$	Gefunden
J 52.05	51.61; 52.21 pCt.

Beim Uebergiessen dieser Verbindung mit 33 procentiger Kalilauge hebt sich ein Oel an die Oberfläche, welches man mit Benzol ausschütteln kann. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein farbloses Oel zurück, welches auf dem Wasserbade unter Verbreitung von weissen, eigenthümlich alkalisch riechenden Nebeln langsam verdunstet, aber nicht unzersetzt destillirbar ist, sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst und selbst beim Abkühlen nicht erstarrt. Das Pikrat der Base krystallisirt aus heissem Wasser, in Nadeln, erweicht unterhalb 200° und schmilzt bei 200—203° zu einer rothgelben Flüssigkeit zusammen; auch das Platin- und Goldsalz der Base lassen sich aus heissem Wasser in langen Nadeln erhalten. Den Analysen zufolge

Ber. für $C_4H_8N_2S$	Gefunden	
	I.	II.
C 41.38	41.68	— pCt.
H 6.90	6.89	— „
N 24.14	—	23.81 „

ist die ölige Base ein methylirter Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff.

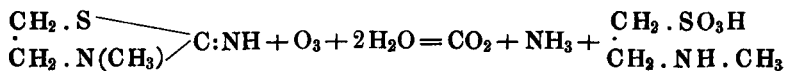
Die Stellung des Methyls ergibt sich aus dem im Folgenden beschriebenen Verhalten der Base bei der Oxydation.

Eine mit Bromwasserstoff abgesättigte, auf ca. 100 ccm verdünnte Lösung der Methylbase (1.3 g) wurde allmählich mit etwa 180 ccm Bromwasser versetzt (wobei ähnliche Erscheinungen auftraten, wie sie oben bei der Oxydation der Schwefelbase beschrieben worden sind) und zeitweilig auf 50° erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen,  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 100° erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade bis zur völligen Verjagung des Wassers und des Bromwasserstoffs eingedampft. Den verbliebenen Syrup löste man in ca. 1 ccm Wasser, fügte etwa 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, wobei sich ein Krystallpulver abschied, und liess das Ganze über Nacht stehen. Die Krystalle wurden abfiltrirt und aus der etwa 15fachen Menge siedenden 90 procentigen Alkohols umkrystallisirt. Die nun erhaltenen glänzenden Nadelchen lösten sich sehr leicht in Wasser mit saurer Reaction, waren halogenfrei, schmolzen unter vorangehender Sinterung bei 243° und ergaben bei der Analyse die Werthe:

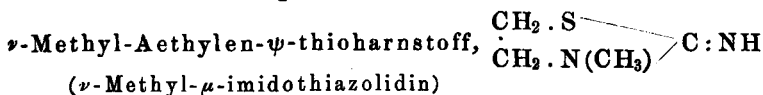
Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NSO <sub>3</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	25.90	25.46	— pCt.
H	6.47	6.72	— „
N	10.07	—	10.45 „

Sie sind also identisch mit dem von Dittrich<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Chlor-äthansulfonsäure und Methylamin bereiteten Methyltaurin, SO<sub>3</sub>H. CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NHCH<sub>3</sub>.

Hieraus ergibt sich, dass die Oxydation nach dem Schema:



verlaufen ist, dass mithin die methylirte Schwefelbase das Methyl am Stickstoff des Thiazolringes enthält und als



zu bezeichnen ist.

#### *Darstellung einer mit der Vorhergehenden isomeren Base.*

Es wurde versucht, durch Vereinigung von Bromäthylamin mit Methylsenföl den Bromäthylmethylthioharnstoff, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br.NH.CS.NHCH<sub>3</sub>, zu bereiten, in der Erwartung, dass dieser nach Umlagerung in eine labile Form Bromwasserstoff abgeben und dabei zu einem Methyläthylen- $\psi$ -thioharnstoff führen würde, welcher das Methyl an dem ausserhalb des Ringes befindlichen Stickstoff enthielte.

Die Versuche verliefen folgendermassen. Aus 3 g Bromäthylaminbromhydrat wurde durch Zusatz von je 10 ccm Kalilauge und Benzol (s. oben unter I.) eine benzolische Lösung der freien Brombase bereitet, diese abgehoben und mit 0.9 g Methylsenföl versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich bald darnach erheblich und wurde deshalb durch Einstellen in Wasser gekühlt. Es senkte sich ein schweres zähes Oel zu Boden, von welchem man nach 2—3 stündigem Stehen die überstehende Benzolschicht (A.) abgoss. Dann wurde das Oel in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat zum Syrup eingedunstet, mit starker Kalilauge versetzt, das dadurch ausgeschiedene Oel mit Benzol ausgeschüttelt, und diese Benzollösung verdunstet, wobei ein Oel verblieb, welches allmählich zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Aus letzterer gewann man durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin eine Base; sie schiesst beim Erkalten des Ligroins langen, glänzenden Nadeln an, schmilzt bei 90°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und sehr leicht in Wasser, welches dabei sehr stark alkalische

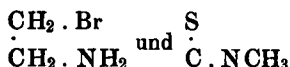
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 18, 63.

Reaction annimmt<sup>1)</sup>. Die Base liefert ein Pikrat (Schmelzpunkt 224 bis 226°), ein Gold- und ein Platinsalz, welche sämmtlich aus heissem Wasser in Nadeln krystallisiren.

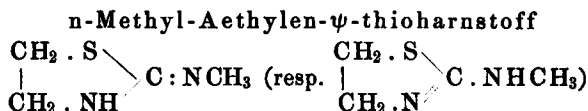
Die Base ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41.38	41.89	—	— pCt.
H	6.90	7.05	—	— „
N	24.14	—	24.13	— „
S	27.59	—	—	26.68 „

sie ist also, wie vorausgesetzt worden war, isomer mit dem *ν*-Methyl-Aethylen-*ψ*-thioharnstoff und kann, da sie aus



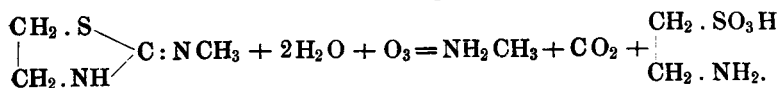
hervorgegangen ist, nur als



aufgefasst werden. Diese Auffassung findet überdies ihre Bestätigung in dem Verhalten der Base bei der Oxydation, welche sich folgen-dermassen vornehmen lässt. Fügt man zu einer Lösung der Base (1.4 g) nach Absättigung mit Bromwasserstoff und Verdünnung auf 100 ccm etwa 200 ccm Bromwasser, so treten ähnliche Erscheinungen ein, wie sie weiter oben bei der Oxydation der beiden Schwefelbasen beschrieben worden sind. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten zu einem hartem Glase erstarrt und sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaction, nicht in absolutem Alkohol löst; er besteht voraussichtlich aus einer methylirten Taurocarbaminsäure. Da die Substanz indessen nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten war, so wurde sie durch 4 stündiges Erhitzen mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150—160° weiter zerlegt. Wie erwartet, entwich bei Oeffnen des Rohres Kohlensäure, und in einer Probe des nach dem Verjagen der Salzsäure verbliebenen Rückstandes konnte mit Leichtigkeit Methylamin nachgewiesen werden, welches nach Zusatz von Platinchlorid in den charakteristischen sechseckigen Blättchen des Chloroplatinats ausfiel. Die Hauptmenge des Salzurückstandes wurde in wenig warmem Wasser gelöst und ergab darnach beim Stehen über Nacht die langen, glasglänzenden Nadeln

<sup>1)</sup> Solche Lösungen lassen sich unter Benutzung von Methylorange mit Normalsäure titiren: so verbrauchte eine Lösung von 1.3454 g Base 11.7 (statt 11.6) ccm Normalsäure.

des Taurins; den sicheren Nachweis, dass letzteres vorlag, erbrachten die von Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock ausgeführten Messungen. Die methylyrte Base ist mithin, wie es die beiden oben angeführten Formeln voraussetzen lassen, nach folgender Gleichung zerfallen:



In der weiter oben erwähnten, vom Salze des n-Methyläthylen- $\psi$ -thioharnstoffs abgegossenen Benzollösung (A.) ist ein Nebenproduct enthalten, welches nach dem Verdunsten des Benzols zunächst als Oel verbleibt, dann aber beim Zerreiben mit Wasser in eine farblose Krystallmasse übergeht: sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, weniger in Ligroin, krystallisirt aus wenig warmem Holzgeist oder Weingeist in Form von Nadeln und kleinen gleichschenkligen Dreiecken mit sehr spitzen Basiswinkeln, erweicht gegen  $50^\circ$  und schmilzt erst bei  $55\text{--}60^\circ$ , ist also offenbar noch nicht ganz rein. Die Analysen stimmten genau auf die Formel



Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	38.10	37.84	—	— pCt.
H	5.82	6.00	—	— »
N	22.22	—	22.14	— »
S	33.86	—	—	33.52 »

deuten also auf eine Verbindung von je 1 Molekül Methyläthylen- $\psi$ -thioharnstoff und Methylsenföl



hin. Inderthat vereinigen sich, wie ein Versuch zeigte, die beiden genannten Körper, wenn man sie über Nacht stehen lässt, zu einer festen Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren genau die Formen des obigen Körpers zeigt und nur wenig höher aber constant bei  $70^\circ$  schmilzt, so dass offenbar die nämliche Verbindung in reinerem Zustande vorliegt.

### III. Bromäthylaminbromhydrat und Kaliumcyanat

setzen sich, wenn man sie in äquivalenten Mengen in Wasser löst und dann die Lösung auf dem Wasserbade völlig eindampft, unter Abscheidung vom Bromkalium um; die Reaction verläuft durchaus ähnlich der im vorangehenden Abschnitt geschilderten. Das Product enthält nämlich ein Bromhydrat, welches man durch Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol vom Bromkalium trennt und nach dem Verjagen des Lösungsmittels als Syrup gewinnt. Da letzterer

nur sehr langsam zu einer hygroskopischen, langfaserigen Krystallmasse erstarrte und folglich nur schwierig zu reinigen war, so wurde die Zusammensetzung der in ihm enthaltenen Base durch die Analyse der drei folgenden, schön krystallisirten Salze ermittelt:

1. Das Pikrat,  $C_3H_6N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ , krystallisirt aus heissem Wasser, in langen, gelben Nadeln, welche von ca.  $170^0$  ab erweichen und bei  $186-188^0$  schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_9N_5O_8$	Gefunden		
		I.	II.	
C	34.29	34.33	—	pCt.
H	2.86	3.20	—	„
N	22.22	—	22.74	„

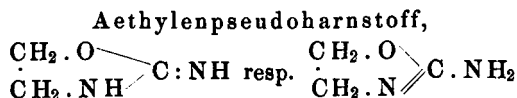
2. Das Goldsalz,  $(C_3H_6N_2O)HAuCl_4$ , wird bereitet, indem man das Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat verwandelt und dann mit Chlorgold versetzt, worauf selbst bei ziemlich starker Verdünnung das Goldsalz ausfällt; es krystallisirt aus warmem Wasser in orangefarbenen, zackigen Blättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthielten:

45.70 pCt.; ber. für  $C_3H_7N_2O AuCl_4$ : 46.12 pCt. Au.

3. Das Platinsalz,  $(C_3H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$ , wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat (s. unter 2) zum Syrup eindampft, in absolutem Alkohol löst und mit einer alkoholischen Platinlösung versetzt. Der hellgelbe Krystallbrei wird durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Lösung von Spuren Kaliumsalz abfiltrirt; beim Erkalten schießen mikroskopische, gelbe, etwas abgeflachte Nadeln an, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Sie enthielten:

33.36 pCt. Pt; ber. für  $C_6H_{14}N_4O_2PtCl_6$ : 33.39 pCt. Pt.

Die Zusammensetzung dieser Salze zeigt also, dass die neue Base die Formel  $C_3H_6N_2O$  besitzt; sie ist isomer mit dem von E. Fischer und H. Koch<sup>1)</sup> bereiteten Aethylenharnstoff  $C_2H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ , welcher bei  $131^0$  schmilzt (während die vorliegende Base, wenn man sie mit starker Kalilauge in Freiheit setzt, ein Oel bildet) und möge daher



genannt werden. Hinsichtlich der Constitutionsformel wird auf das bei der Schwefelbase Besprochene verwiesen, d. h. man wird auch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 222. — Diese Berichte XIX, Ref. 302.

hier anzunehmen haben, dass ein bromalkylierter Harnstoff,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{CONH}_2$ , zunächst entstanden sei und dann nach Umlagerung Bromwasserstoff abgespalten habe.

Eine ältere Beobachtung, welche eine ähnliche Umwandlung betrifft, fehlt auch im vorliegenden Falle nicht; nach Andreasch<sup>1)</sup> lagert sich nämlich Dibrompropylharnstoff,  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung in das Bromhydrat einer stark alkalisch reagirenden, bromhaltigen Base,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}\cdot\text{HBr}$ , um. Bezüglich der wahrscheinlichen Constitution der letzteren gilt das gleiche, was weiter oben über die Umlagerung des Allylthioharnstoffdibromides bemerkt worden ist.

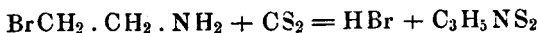
#### IV. Bromäthylamin und Schwefelkohlenstoff

vereinigen sich zu Bromäthylamindithiocarbaminsäure,  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$ ; diese spaltet indessen, wie nach den vorangehenden Beobachtungen an bromalkylieren Harnstoffen zu erwarten war und durch die folgenden Versuche gezeigt werden wird, sofort Bromwasserstoff ab unter Bildung eines Thiazolinderivates. Es ist im vorliegenden Falle überflüssig und unvortheilhaft, mit einer benzolischen Lösung von freiem Bromäthylamin zu arbeiten; man verfährt vielmehr zweckmässig wie folgt. 6 g Bromäthylaminbromhydrat (1 Mol.) werden in der Kälte mit 20 ccm 3 fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen, mit 3 g Schwefelkohlenstoff vermischt und dann unter Kühlung mit ca. 36 ccm Alkohol versetzt. Die homogene Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft bald lauwarm und neutral; man dampft sie nunmehr auf dem Wasserbade stark ein, wobei sich ausser Bromkalium ein Oel abscheidet, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird durch Waschen mit kaltem Wasser von Bromkalium befreit und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Holzgeist in lange, farblose Nadeln verwandelt, welche sich in Chloroform, Alkohol, warmem Benzol, Eisessig und heissem Wasser, etwas in Aether, wenig oder garnicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Substanz wird nicht von Säuren, dagegen von fixen Alkalien mit Leichtigkeit gelöst und schmilzt bei  $106-107^\circ$ . Sie besitzt die Zusammensetzung:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$ ,

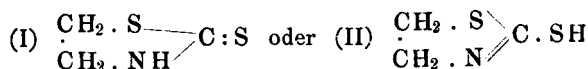
	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	30.25	30.37	—	—	
H	4.20	4.26	—	—	>
N	11.76	—	12.02	—	>
S	53.78	—	—	53.50	>

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 5, 40.

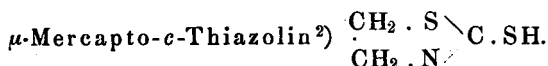
ist also nach der Gleichung:



entstanden, wonach die Formeln:



in Betracht kommen. Der Nachweis, dass Schwefel an der zuvor von Brom abgesättigten Affinität des Kohlenstoffs haftet, und eine Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Schwefel im Sinne obiger Formeln bewirkt worden ist, liegt in der Beobachtung, dass der Schwefelkörper (1.5 g in 100 ccm heissem Wasser) durch Bromwasser (400—450 ccm) zu Taurin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}^1)$  neben Schwefelsäure und Kohlensäure oxydirt wird. Die weitere Untersuchung endlich hat gelehrt, dass die Formel II vor Formel I den Vorzug besitzt, dass mithin die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$  aufzufassen ist als



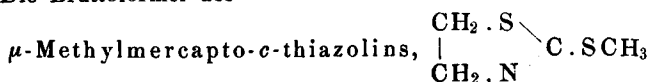
Die ausgeprägt sauren Eigenschaften der Substanz — sie löst sich mit Leichtigkeit in fixen Alkalien, — liessen schon vermuthen, dass das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom der Formel II entsprechend an Schwefel hafte. Diese Annahme wurde bestätigt durch das Verhalten des Methyläthers.

Letzterer entsteht, wenn man 5 g Mercaptoverbindung mit 22 cc einer alkoholischen Kalilösung (welche 44 cc Normalkali entspricht) vermischt, und die anfangs klare, bald darauf zu einem Krystallbrei (Kaliumsalz) erstarrte Mischung unter Kühlung mit ca. 7 g Jodmethyl versetzt. Das Ganze wird nach kurzer Zeit neutral und klar unter Abscheidung von Jodkalium. Man leitet alsdann Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange als Oeltröpfchen im Destillat erscheinen, und schüttelt letzteres mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloses Oel (ca. 4.5 g), welches fast ohne Rückstand zwischen 216—217° siedet und mit blauer, nicht leuchtender Flamme verbrennt. Die Verbindung besitzt einen süßlichen Geruch, welcher an Chinolin erinnert, löst sich im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial, welches sauren Charakter besitzt, nicht in Alkalien, sondern umgekehrt in Säuren, und liefert damit schön krystallisirte Salze, z. B. ein Pikrat, Gold- und Platinsalz: es tritt also nach Methylirung der sauren SH-Gruppe die basische Eigenschaft des Thiazolinringes in den Vordergrund.

1) Von Hrn. Dr. A. Fock krystallographisch bestimmt.

2) Vergl. die Note 2 auf Seite 1144.

Die Bruttoformel des



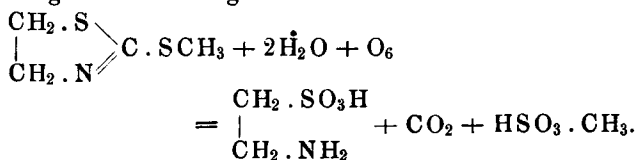
wurde zunächst durch folgende Analysen und Dampfdichtebestimmung

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C 36.09	36.30	—	—	pCt.
H 5.26	5.29	—	—	»
N 10.53	—	10.59	—	»
S 48.12	—	—	48.32 <sup>1)</sup>	»
D 65.5		63.87		

festgestellt und die angegebene Constitution durch die Untersuchung des Verhaltens der Base bei der Oxydation erwiesen. Man löst zu dem Ende 1.5 g Base unter Zusatz von etwas Salzsäure in 100 cem Wasser, fügt unter zeitweiligem Erwärmen allmählich 350—400 cem Bromwasser hinzu, erwärmt das Ganze im Kolben, bis das abgeschiedene braune Oel wieder in Lösung gegangen ist, und dampft auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des Bromwasserstoffs ein. Der verbliebene, krystalldurchsetzte Syrup, in welchem keine Schwefelsäure vorhanden ist, wird in wenig heissem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten allmählich die charakteristischen Nadeln des Taurins<sup>2)</sup> abscheiden. Das Filtrat davon wird eingedampft und der verbliebene, stark saure Syrup mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei eine Säure in Lösung geht, welche durch Absättigen mit Silbercarbonat und Eindampfen ein leicht lösliches Silbersalz in krystallinischen Krusten ergibt. Letzteres enthielt nach dem Trocknen bei 100°

53.05 pCt. Ag; berechnet für CH<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>Ag 53.20 pCt. Ag.

Es ist also Methansulfosäure, CH<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>H, neben Taurin entstanden und folglich die Oxydation des  $\mu$ -Methylmercaptothiazolins im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



<sup>1)</sup> Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzt, dann eingedampft, mit Pottasche abgesättigt, eingedunstet und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen. Unterliess man die Verschmelzung, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt (25.04 pCt. Schwefel), die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen.

<sup>2)</sup> Von Hrn. Dr. A. Fock krystallographisch bestimmt.