

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{18}H_{15}NS_2O_7$	$C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$
C	48.06 pCt.	—	47.68 pCt.	47.78 pCt.
H	3.09 -	—	3.31 -	3.54 -
N	3.01 -	2.8 pCt.	3.09 -	6.19 -
S	—	—	21.19 -	21.24 -
O	—	—	24.72 -	21.24 -
			99.99 pCt.	99.99 pCt.

Zu demselben Produkt führte die Befolgung der von Otto und v. Gruber für Darstellung der Verbindung $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ gegebenen Vorschrift. In eine alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure wurde zunächst unter Kühlen mit Eiswasser N_2O_3 eingeleitet, bis sich nach einigem Stehen eine krystallinische, weisse Masse in reichlicher Menge abschied, welche sich nur zum Theil in verdünnter Natronlauge löste. Es wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade weiter N_2O_3 eingeleitet, bis eine herausgenommene Probe keine Löslichkeit mehr in verdünnter Natronlauge zeigte. Beim Erkalten schied sich das gebildete Produkt zum weitaus grössten Theil krystallinisch ab. Dasselbe wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser und verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Ein Theil wurde aus Benzol, in welchem die Verbindung viel leichter löslich ist, in schönen, glasglänzenden Krystallen erhalten. Diese sowohl wie die aus Alkohol gewonnenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 98.5° und das Verhältniss der Verbindung $C_{18}H_{15}NS_2O_7$. Eine Stickstoffbestimmung ergab 3.12 pCt.

Der Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$ ist in Alkohol und trockenem Aether schwer löslich, in Chloroform und in Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur viel leichter löslich. Mit reiner Schwefelsäure erwärmt, giebt er ein in Wasser lösliches Produkt, welches Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Auch durch Erwärmen der Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5SO_2)_2N^H O$ für sich allein auf etwa 90° erhält man unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe den Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$.

415. O. Wallach: Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem zuerst im hiesigen Institut durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Säureamidchloride¹⁾ die bis dahin unbekannten substituirten Thiamide gewonnen und ihre nähere Untersuchung von Hrn. Leo²⁾ und mir begonnen worden war, ist schnell

¹⁾ Diese Berichte IX, 1216.

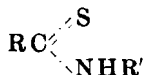
²⁾ Ebendasselbst X, 2133.

hintereinander durch Arbeiten der HH. A. W. Hofmann¹⁾ und A. Bernthsen²⁾ eine ganze Reihe von Bildungs- und Darstellungsweisen für diese Verbindungen bekannt gemacht und unsere Kenntniss derselben in erfreulichster Weise erweitert worden.

Inzwischen ist nach der zuerst genannten Methode eine neue Anzahl Thiamide dargestellt, welche gelegentlich beschrieben werden sollen, gleichzeitig ist aber auch das Studium dieser Körperklasse von mir in Gemeinschaft mit Anderen fortgesetzt worden und hat zu Resultaten geführt, welche grosses Interesse beanspruchen dürfen.

Dass Thiamide in Alkalien löslich sind, sich also wie Säuren verhalten, ist früher schon angegeben worden. Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Alkaliverbindungen zum Theil leicht im krystallisirten Zustand isolirt werden können. So erhält man eine in compacten Krystallen anschliessende Natriumverbindung, wenn man Thiacetanilid in Natronlauge löst.

Grade diese Alkaliverbindungen schienen nun geeignet zu sein, um von ihnen ausgehend Derivate der Thiamide



zu gewinnen. Versuche nach dieser Richtung sind denn auch angestellt worden und haben bis jetzt zu Ergebnissen geführt, welche den Gegenstand der folgenden vorläufigen Mittheilung bilden sollen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. H. Bleibtreu habe ich zunächst die Einwirkung von Alkylbromiden und -jodiden auf Natriumthiacetanilid untersucht.

Lässt man Bromäthyl auf Natriumthiacetanilid einwirken, so erfolgt bei Temperatur des Wasserbades eine Reaction unter Bildung von Bromnatrium. Versetzt man das entstandene Produkt mit Wasser, so erhält man ein eigenthümlich riechendes, in Wasser unlösliches Oel, welches als das gesuchte Umwandlungsprodukt des Thiamids angesehen werden muss. Da die Umsetzung der freien Natriumverbindung mit dem Thiamid sehr glatt und leicht zu verlaufen schien, so lag der Gedanke nahe, die Darstellung der reinen und trocknen Verbindung vollkommen zu umgehen und die Einwirkung von Bromäthyl auf eine alkalische Lösung des Thiamids direct zu versuchen. Zu dem Zweck wurde metallisches Natrium in wenig Alkohol gelöst und mit dieser Lösung eine alkoholische Lösung von Thiacetanilid (1 Mol. Thiacetanilid auf 1 Atom Natrium) vermischt und darauf 1 Mol. Bromäthyl eingetragen. Alsbald erfolgt eine durchgreifende Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium.

¹⁾ Diese Berichte X, 1095; XI, 338, 504.

²⁾ Ebendasselbst X, 1238.

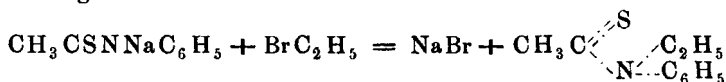
Es wurde nun der Alkohol durch Destillation im Wasserbade entfernt und durch das rückständige Produkt Wasserdampf geleitet. Es wird so ein stark riechendes, in Wasser unlösliches Oel übergetrieben, dass sich in der Vorlage unter dem Wasser absondert und mit dem Scheidetrichter leicht davon getrennt werden kann. Das Oel, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, siedet fast vom ersten bis letzten Tropfen constant bei 250° (uncorr.), riecht anfangs nicht unangenehm, geraniumartig, nimmt aber bald den eigenthümlich unangenehmen Geruch schwefelhaltiger Oele an. Die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche. Aus 30 g Thiacetanilid wurde mehr als das gleiche Gewicht der neuen Verbindung erhalten.

Von theoretischem Gesichtspunkt aus sollte man nun erwarten, dass diese Substanz ein äthylirtes Thiacetanilid sei.

Dass Säureamide einen Säurecharakter haben, ist schon häufig beobachtet worden. So giebt das Formanilid ein Natriumalz und bekannt ist die säureartige Natur der „Aciamide“, welche von A. Wolkow¹⁾ dargestellt sind und welche durch Austausch des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs gegen Metalle gut charakterisirte Salze liefern. So könnte man also versucht sein, der Natriumverbindung des Thiacetanilids die Formel



zuzuschreiben und anzunehmen, dass obige Reaction nach der Gleichung



verlaufen, also ein Thiacetäthylanilid entstanden ist.

Die bisher ausgeführten Analysen deuten nun allerdings auch darauf hin, dass der vorliegende Körper die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SN}$ hat, ein ganz flüchtiges Studium seiner Eigenschaften genügte aber schon, um die Ueberzeugung zu erlangen, dass die oben stehende Structurformel ihm keinesfalls zukommen kann. In Wasser und Alkalien ist er so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether hingegen mischbar.

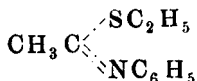
Wird in die ätherische Lösung gasförmige Salzsäure geleitet, so fällt sofort eine weisse Salzmasse aus. Dies Salz ist in Wasser ganz ungemein löslich und die mit Platinchlorid versetzte, selbst sehr verdünnte Lösung giebt ein krystallinisches Platinsalz, dem die Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NS} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ zukommt.

Versucht man hingegen das ursprüngliche Oel durch Schütteln und schwaches Erwärmen mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen,

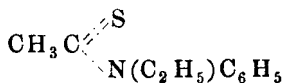
¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1870, 577; diese Berichte V, 137.

so findet dabei eine tief greifende Zersetzung statt. Aus den eingeeengten wässrigen Lösungen krystallisiren sehr schön ausgebildete Salze aus, welche indess durch die Analyse und Eigenschaften als reine Anilinsalze erkannt wurden. Bei dieser sehr leicht sich vollziehenden Zersetzung durch wässrige Säuren entsteht gleichzeitig ein leichtflüchtiges Oel, welches specifisch leichter als Wasser und darin unlöslich ist. Seine alkoholische Lösung giebt mit Mercurichlorid einen weissen Niederschlag. Obgleich die Verbindung noch nicht analysirt worden ist, lässt sich aus ihrem Verhalten schon ableiten, dass sie einen SC_2H_5 -Rest enthält.

Aus alledem geht hervor, dass der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NS}$ die oben aufgestellte Structurformel unmöglich zukommen kann, es ist vielmehr wahrscheinlich, dass man es in ihr mit dem Körper

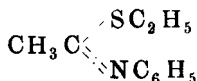


zu thun hat. Dieser würde unter Wasseraufnahme leicht in Anilin und Thiacetsäureäther (beziehungsweise Essigsäure und Mercaptan) zerfallen können, während die isomere Verbindung



nothwendig Aethylanilin statt Anilin liefern müsste.

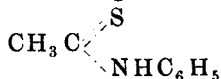
Die Verbindung



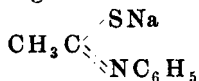
wäre in Bezug auf ihre Constitution höchst interessant, weil wir in ihr den ersten Repräsentanten einer mit den Thiamiden isomeren Körperklasse anzusprechen hätten, welcher eventuell auch durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Acetanilidchlorid $\text{CH}_3\text{CClNC}_6\text{H}_5$ sich würde erhalten lassen.

Versuche, welche die Zulässigkeit dieser Annahme prüfen sollen, werden möglichst bald angestellt werden, schon vorher aber ist es wünschenswerth, die Frage zu erörtern, wie durch Einwirkung von Bromäthyl auf Thiacetanilid überhaupt eine derartig constituirte Verbindung entstehen kann.

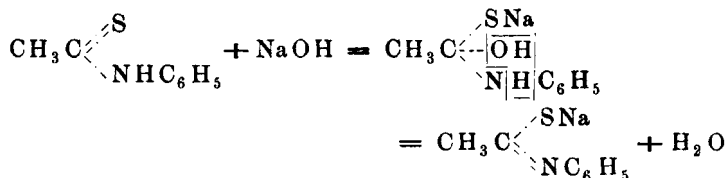
Nimmt man, wie wohl zulässig ist, die Constitution des Thiacetanilids als



für feststehend an, so wäre es denkbar, dass die durch Einwirkung von NaOH auf Thiacetanilid entstehende Natriumverbindung schon eine andere als die oben angenommene Constitution hat, nämlich

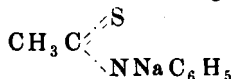


und diese Verbindung würde aus normalem Thiacetanilid nach dem Schema

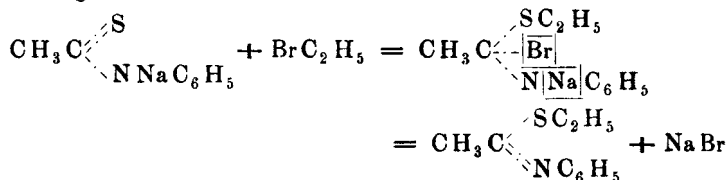


in ähnlicher Weise entstehen können, wie nach meiner Interpretation¹⁾ Acetanilid aus Acetanilidimidchlorid und Wasser sich bildet. In diesem Fall würde die Einwirkung von Bromäthyl selbstverständlich nicht zu einem substituirten Thiamid, sondern zu einer damit isomeren Verbindung führen müssen.

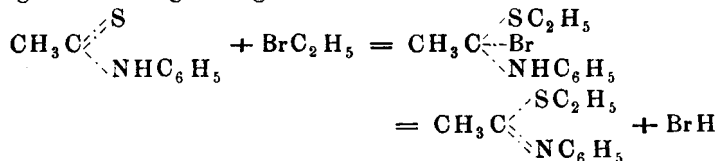
Es ist aber ferner möglich, dass beim Zusammentreffen der einmal gebildeten normalen Natriumverbindung



mit Bromäthyl letzteres sich addirt und dann durch Bromnatrium-Abspaltung die neue Verbindung entstände, gemäss folgender Bildungsgleichung:



Das Experiment wird entscheiden, welche Auffassung die richtige ist. Dass ein Vorgang in letzterem Sinne möglich ist, machen andere Versuche wahrscheinlich. Thiacetanilid lässt sich nämlich mit Bromäthyl unmittelbar vereinigen. Es entsteht dabei ein krystallisirendes Salz, welches beim Versetzen mit Alkali ein, wie es scheint, mit obiger Base identisches Oel liefert. Hier würde dann die mit der obigen vollständig analoge Reaction



anzunehmen sein.

Die Addition von Bromäthyl zu Thiacetanilid selbst bietet durchaus nichts Ueberraschendes oder Neues und entbehrt nicht mannigfacher Analogie.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. u. Ph. 184, 83.

Additionelle Vereinigungen von Alkyljodiden mit schwefelhaltigen Verbindungen sind bekanntlich sehr gewöhnlich. Claus¹⁾ hat u. a. Verbindungen von Sulfobernstoff mit Jod- und Bromäthyl kennen gelehrt²⁾ und neuerdings hat noch Bernthsen³⁾ gezeigt, dass Phenylacetthiamid mit Jodmethyl und Bromäthyl sich vereinigt.

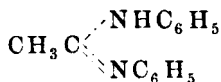
Das Interessante und wesentlich Neue obiger Beobachtung liegt in der Thatsache, dass die substituirten Thiamide überhaupt und wie es scheint am bequemsten und glattesten durch ihre Natriumverbindung hindurch in eine neue Art von Thioverbindungen übergeführt werden können, welche vermuthlich in ähnlichem Verhältniss zu den Thiamiden stehen wie die Rhodanverbindungen zu den Senfölen.

Dass sich Homologe der Verbindung $C_{10}H_{13}NS$ leicht darstellen lassen, ist auch bereits constatirt. Jodmethyl wirkt auf alkalische Lösungen von Thiacetanilid nicht minder glatt ein als Bromäthyl. Nach beendeter Reaction gewinnt man aus dem Reactionsprodukt durch Behandlung mit Wasserdampf ein farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NS$. Dasselbe siedet gleichfalls ganz constant und zwar um 10^0 niedriger als die homologe Verbindung. Sein Verhalten ist analog.

Um die Reactionsfähigkeit der Alkaliverbindung des Thiacetanilids noch weiter zu erforschen, hat Hr. R. Laiblin sich freundlichst bereit finden lassen gemeinsam mit mir noch einige andere Versuche anzustellen.

Eine alkoholische Lösung von Natriumthiacetanilid wurde mit 1 Mol. Monochloressigäther vermischt. Es erfolgt sofort unter Abscheidung von Natriumchlorid eine heftige Reaction, welche durch Erwärmen im Wasserbade beendet wird.

Destillirt man den Alkohol von der Reactionsmasse ab, so geht mit demselben ein stinkendes, schwefelhaltiges Oel über. Im Rückstand aber bleibt eine erhebliche Menge einer Base, welche aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und durch die Analysen und ihre Eigenschaften eigenthümlicher Weise als nichts Anderes wie Aethenyldiphenylamidin



erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 41.

²⁾ Zu einem erneuten Studium dieser Körper in Rücksicht darauf, ob ein 2- oder 4-werthiger Schwefel in ihnen anzunehmen sei, haben sich kürzlich die HH. Klinger und Bernthsen vereinigt (cf. Ann. d. Chem. 192, 57).

³⁾ Ann. d. Chem. u. Ph. 192, 56. In wie weit und ob das von B. durch Zersetzen des Additionsprodukts von Phenylacetthiamid + C_2H_5Br erhaltene, leicht allen Schwefel verlierende Oel in obige Kategorie von Körpern gehört, lässt sich vorläufig natürlich noch nicht absehen. Keinenfalls wird ihm wohl die Formel $C_7H_7CSNH_2$ zukommen.

Wie diese Base entsteht, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Durch Einwirkung von Natronlauge oder Natriumalkoholat allein auf Thiacetanilid unter den oben eingehaltenen Bedingungen entsteht sie nicht, doch kann man sich die Möglichkeit ihrer Bildung leicht durch Formeln klar machen.

Dass Monochloressigäther unter den gewählten Bedingungen fast momentan sein Chlor abgibt, ist jedenfalls bemerkenswerth und ebenso, dass eine vollständige, wenn auch sehr viel langsamer verlaufende Umsetzung eintritt, wenn Thiacetamid mit Monochloressigäther bei gewöhnlicher Temperatur gemischt wird und die Masse sich selbst überlassen bleibt. Dabei entsteht salzsaures Anilin (beziehungsweise Aethenyldiphenylamidin) und stinkende Oele (vermuthlich Thio-derivate der Essigsäure). Auch bei diesen Reactionen dürfte zunächst eine Addition von Chloressigäther an Thiacetanilid stattfinden und Verbindungen entstehen, welche vergleichbar wären mit den Additionsprodukten von Sulfoharnstoff mit freier Monochloressigsäure¹⁾ und von Methylsulfid mit Bromessigsäure²⁾.

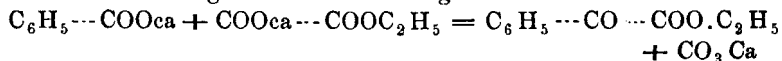
Versuche zur Bestätigung und Vervollständigung der in obiger Mittheilung enthaltenen Resultate bleiben vorbehalten.

416. L. Claisen und F. H. Morley: Ueber eine neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem sich in den Säurecyaniden ein geeigneter Ausgangspunkt für die Synthese fetter und aromatischer Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot COOH$ geboten hatte, schien es von Interesse, auch auf anderen, durch die Theorie angedeuteten Wegen die Darstellung dieser, durch ihre bisher bekannten Repräsentanten, die Brenztraubensäure und das Isatin, so bemerkenswerthen Gruppe von Säuren zu versuchen. Aussicht auf Erfolg schien namentlich die directe Einführung des Oxalsäurerestes $CO \cdot COOH$ zu bieten, wie sie — allerdings vergeblich — bereits von R. E. Meyer³⁾ und Henry⁴⁾ angestrebt worden war. Ersterer hoffte durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und äthyl-oxalsaurem Kalk gemäss der Gleichung



zu dem Aethyläther der Phenylglyoxylsäure zu gelangen, fand sich

¹⁾ Claus, diese Berichte VIII, 42.

²⁾ Crum Brown u. Letts, ebendasselbst VII, 696.

³⁾ Diese Berichte V, 1073.

⁴⁾ Ebendasselbst V, 949.