

258. O. Wallach und H. Bleibtreu: Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Wallach.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir Mittheilung über eine Verbindung gemacht, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Thiacetanilids, $\text{CH}_3\text{CSNH C}_6\text{H}_5$, entsteht und deren Constitution wir als



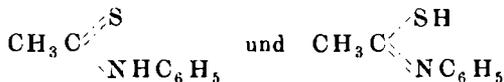
auffassten. Es ist uns inzwischen leicht gelungen, eine ganze Reihe von Homologen jenes Körpers darzustellen und durch verschiedene glatt verlaufende Zersetzungen die angenommene Formel zu bestätigen.

Die Darstellung der Homologen ist vollständig analog derjenigen, welche wir für die zuerst erhaltene Verbindung beschrieben haben. Wir wollen hier daher nur eine Uebersicht der Eigenschaften der bis jetzt dargestellten Körper geben.

Es wurden erhalten:

$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}_3 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Methylisothiacetanilid flüssig, Sdp. 244—246°
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Aethylisothiacetanilid - - 255—257°
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Propylisothiacetanilid - - 270—273°
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Isopropylisothiacetanilid - - —
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_3\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Allylisothiacetanilid - - } oberhalb 260° unter
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$, Isobutylisothiacetanilid - - } zersetzt sich beim Destilliren unter gew. Druck.

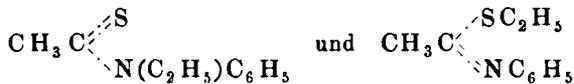
Der für die neuen Verbindungen gewählte Name rechtfertigt sich von selbst, wenn man für die beiden isomeren Verbindungen



die Namen Thiacetanilid und Isothiacetanilid zweckmässig

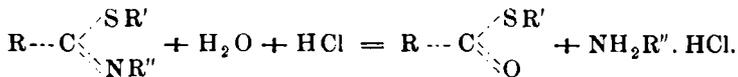
¹⁾ Diese Berichte XI, 1590.

findet. Die Isomerie, welche z. B. zwischen den beiden Verbindungen



obwaltet, lässt sich durch die gewählte Nomenklatur auch genügend hervorheben; man würde die letztere eben Aethylisothiacetanilid, die erstere (deren Darstellung alsbald versucht werden soll) Thiacetäthylanilid zu nennen haben.

Dass die Isothiacetverbindungen sich mit wässerigen Mineralsäuren in eigenthümlicher Weise zersetzen, ist in unserer letzten Mittheilung schon angedeutet worden. Es hat sich bis jetzt mit Sicherheit die Richtigkeit der damals ausgesprochenen Ansicht herausgestellt, dass die Zersetzung unter Bildung von Anilinsalz einerseits und Thiacetsäureäther andererseits verläuft, so dass man ihren Mechanismus folgendermassen allgemein formuliren kann:

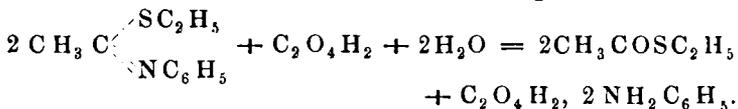


Folgende Aether der Thiacetsäure haben wir auf diesem Wege aus obigen Substanzen erhalten:

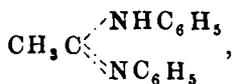
$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$	Siedepunkt	95—96°
$\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	-	115—117°
$\text{CH}_3\text{COSC}_3\text{H}_7$	(normal)	-	135—137°
$\text{CH}_3\text{COSC}_3\text{H}_7$	(iso)	-	124—127°
$\text{CH}_3\text{COSC}_4\text{H}_9$	(iso)	-	148—150°.

Die Darstellung der Thiacetsäureäther gelingt in den meisten Fällen leicht und glatt, wenn man die Isothioverbindungen mit der zur Umsetzung gerade nöthigen Menge (titrirter) Säure einige Zeit schüttelt. Es liegt somit auf der Hand, dass wir es hier mit einer bequemen und ergiebigen Methode zu thun haben, nicht nur Thiacetsäureäther, sondern die Thioäther der Fettsäuren überhaupt darzustellen, den höchst wahrscheinlichen Fall vorausgesetzt, dass die Thianilide anderer Säuren sich analog verhalten wie das Thiacetanilid.

Es zeigte sich übrigens, dass die Zersetzung der Isothiamide mit Säuren unter bestimmten Bedingungen auch in anderem als dem formulirten Sinne verlaufen kann. Kocht man nämlich 2 Mol. Aethylisothiacetanilid mit 1 Mol. krystallisirter Oxalsäure, so könnte man erwarten, dass diese Reaction nach der Gleichung

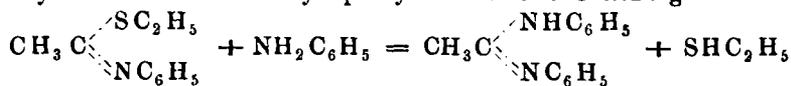


verlaufen würde. Thatsächlich wird unter diesen Umständen aber Aethenyldiphenylamidin,



gebildet. Dieselbe Base entsteht auch, unter Auftreten von Chloräthyl, wenn man das trockene, salzsaure Salz des Isothiamids erhitzt.

Ungemein leicht setzt sich das Aethylisothiacetanilid mit Aminen und salzsauren Aminen um. Mischt man dasselbe mit Anilin und lässt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt es nach einigen Tagen zu einer stark nach Mercaptan riechenden Krystallmasse von Aethenyldiphenylamidin. Die Gleichung



gibt den Verlauf des Vorganges wieder.

Diese Reaction erscheint für die Constitution der Isothiamide besonders beweisend.

Eine ganz entsprechende Umsetzung vollzieht sich, wenn man die Isothioverbindung mit trockenem, salzsauren Anilin ganz schwach erwärmt, oder selbst wenn man eine wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat mit derselben an aufsteigendem Kühler kocht, bis die anfangs auf der Flüssigkeit schwimmenden Oelschicht verschwunden ist. Im letzteren Fall entsteht natürlich das salzsaure Salz des Amidins. Die Reaction verläuft so quantitativ, dass wir sie unter die zahlreichen Methoden einreihen müssen, welche zur Darstellung von substituirten Amidinen anwendbar sind. Von Interesse wird es sein, sich gerade dieser Reaction, bei welcher die Möglichkeit von Atomverschiebungen (die bei den meisten andern Darstellungsmethoden für Amidine nicht ausgeschlossen sind) kaum vorliegt, zu bedienen, um wichtige und interessante Isomerieverhältnisse innerhalb der Gruppe der Amidine zu studiren.

Die Discussion der einschlagenden theoretischen Beziehungen, sowie die Mittheilung mancher hier nicht hervorgehobener Einzelheiten bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

259. O. Wallach und P. Pirath: Ueber Thiamide der Oxalsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Wallach.)

Von den aus Säureamiden sich ableitenden Amidchloriden nehmen die der Oxalsäurereihe ein besonderes Interesse in Anspruch. Trotz mehrfacher Versuche ist es indess nicht gelungen, aus den Aminen der Fettreihe enthaltenden Oxamiden die entsprechenden Chloride zu isoliren. Der Beweis für ihre Existenz wurde bis jetzt