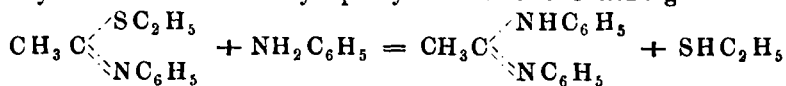


gebildet. Dieselbe Base entsteht auch, unter Auftreten von Chloräthyl, wenn man das trockene, salzsaure Salz des Isothiamids erhitzt.

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.

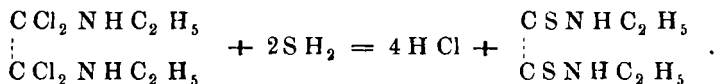
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Wallach.)

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

nur auf Analogieschlüsse basirt. Die in neuerer Zeit entdeckte, glatte Umsetzung, welche Amidchloride mit Schwefelwasserstoff zeigen, bat nun ein Mittel an die Hand gegeben, einen directen Beweis dafür zu liefern, dass auch z. B. im Diäthyloxamid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zunächst aller Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht wird.

Bereits früher wurde hervorgehoben ¹⁾, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid in wohl unterscheidbaren Phasen verläuft. Zunächst verflüssigt sich das Gemenge beider Substanzen ohne nennenswerthe Salzsäureentwicklung. Dann entweicht, bei schwacher Erwärmung, reichlich Salzsäure, die hellgelbe Flüssigkeit behält aber ihre ursprüngliche Farbe. Bei längerem Stehen oder stärkerem Erwärmen wird die Masse rothbraun und enthält alsdann das salzsaure Salz des Chloroxaläthylins.

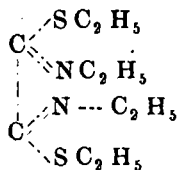
Kühlt man nun, nachdem das erste Stadium der Einwirkung eingetreten ist, die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit trockenem Benzol und leitet trocknen Schwefelwasserstoff durch dieselbe, so nimmt sie unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure anfangs eine röthliche, dann eine gelbe Farbe an. Die Einführung von Schwefelwasserstoff wird fortgesetzt bis keine Salzsäure mehr entweicht. Lässt man das Benzol jetzt in offenen Gefässen verdunsten, so scheidet sich eine hellgelbe, krystallinische Masse ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr grossen, dünnen, röthlich gelben, durchsichtigen Blättern erhalten wird, deren Zusammensetzung die eines Thiodiäthyloxamids ist. Somit muss in der ursprünglichen Flüssigkeit ein Amidchlorid enthalten gewesen sein, welches sich mit Schwefelwasserstoff in folgender Weise umsetzte:



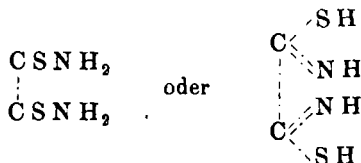
Das Thiodiäthyloxamid schmilzt bei 54° und ähnelt in seinem Verhalten den bisher bekannten Thiamiden. Vermischt man seine alkoholische Lösung mit (2 Molekülen) Natriumäthylat und setzt dieser Mischung (2 Moleküle) Bromäthyl hinzu, so tritt unter Bromnatriumbildung ein Reaction ein und Wasser scheidet aus der Reactionsmasse ein schweres Oel ab, das oberhalb 250° unter Zersetzung siedet. Das uns bisher zu Gebote stehende Material wurde bei dem Versuch, es durch Destillation zu reinigen, zur Analyse untauglich, und wir müssen eine positive Angabe über seine Zusammensetzung noch schuldig bleiben. Ist die Reaction in diesem Fall aber entsprechend verlaufen wie bei den Thiamiden der einbasischen Fett-

¹⁾ Diese Berichte VII, 326.

säuren, so dürfte dem aus Thiodiäthylloxamid, Natrium und Bromäthyl entstehenden Produkt die Formel



zukommen, und wir haben in diesem Körper oder in dem Thiodiäthylloxamid selbst eine Verbindung, welche wohl in nächster Beziehung steht zu Rubeanwasserstoffsäure, für welche man die Constitution



wird annehmen dürfen. Es soll der Versuch gemacht werden, durch Umformungen der Rubeanwasserstoffsäure selbst diese Beziehungen noch deutlicher hervortreten zu lassen.

Schon vor einer Reihe von Jahren ¹⁾ hat der Eine von uns darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Reaction zwischen Oxamid und Phosphorpentachlorid kein Cyan auftritt. Die inzwischen gesammelten Erfahrungen machen es mehr als wahrscheinlich, dass auch in diesem Fall ein Oxamidchlorid, oder eine Verbindung des Imidchlorids mit P O Cl_3 entsteht (cf. Ann. Chem. Pharm. 184, 32). Die Reactionsprodukte in analysirbarem Zustande zu isoliren, gelang bisher auch nicht, wohl aber konnte nachgewiesen werden, dass auch in diesem Fall Schwefelwasserstoff auf die Reactionsmasse wesentlich verändernd einwirkt. Es entsteht eine rothbraune, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, die aber nicht krystallisirbar zu sein scheint und deren durch die Analyse erwiesener Phosphorgehalt andeutet, dass man es hier mit einem stark verunreinigten oder complicirteren Produkt zu thun hat.

Andere Oxamide verhalten sich dem Diäthylloxamid ganz ähnlich. So giebt Oxanilid, mit Phosphorpentachlorid erwärmt, eine nach der Reaction erstarrende Masse. Mit Schwefelwasserstoff gewinnt man aus dieser in sehr reichlicher Menge einen rothen Körper, der sich in Alkalien löst und, durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt, aus Aether in Mussivgold ähnlichen Blättchen krystallisirt. Mit der eingehenden Untersuchung dieser und analoger Verbindungen sind wir beschäftigt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 331.