

d. h. mit Worten: es könnte das Azoxybenzol mit Schwefelsäure in Phenol, schwefelsaures Diazobenzol und Sauerstoff zerfallen. Von den ersteren beiden Bestandtheilen ist ja aber eben nachgewiesen, dass sie sich zu Oxazobenzol umsetzen können. Der Verbleib der anderen Bestandtheile ergibt sich von selbst.

145. O. Wallach: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Thiamide.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist früher bereits angeführt worden, dass die Thiamide $S \equiv R \text{---} C \text{---} NHR'$ sich in Alkalien lösen und dass die entstehenden Alkaliverbindungen mit Alkyljodiden besonders leicht in Isothiamide der Formel $SR'' \text{---} R \text{---} C \equiv NR'$ übergehen.

Um die letztere Reaktion auszuführen, war es nicht nöthig die Metallverbindungen der Thiamide in reinem Zustande darzustellen, man konnte sich bequem alkoholischer Lösungen bedienen. Es ist mir indessen gelungen, die betreffenden Natriumverbindungen glatt auf folgendem Wege zu isoliren. Eine concentrirte, alkoholische Lösung des betreffenden Thiamids wird mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (1 Molekül Amid auf 1 Atom Natrium) gemengt und dem Gemenge eine hinreichende Quantität Aether hinzugefügt. Es fallen dann die Natriumsalze der Thiamide meist in farblosen, atlasglänzenden Krystallblättchen aus.

Diese Natriumverbindungen sind sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung des Natriumthiacetanilids zeigte folgendes Verhalten gegen Metallsalze. Es wird gefällt: Silbernitrat schwarz; Bleiacetat weiss, wird beim Kochen schwarz; Kupfersulfat gelbgrün; Mercurichlorid weiss, wird beim Kochen gelb; Mercuronitrat schwarzbraun; Ferrichlorid weiss; Kobaltnitrat grünlichweiss u. s. f.

Schon durch Kohlensäure werden Lösungen der Natriumverbindungen unter Abscheidung des Thiamids zersetzt und ist diese Art der Zersetzung das geeignetste Mittel, um die Thiamide in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Thiamide, welche von einem gelblichbraunen oder rothen Farbton auf anderem Wege kaum zu befreien waren, wurden sofort rein, wenn sie als Alkalisalz gelöst und statt mit einer anderen Säure mit Kohlensäureanhydrid wieder gefällt wurden. Beispielsweise das Thiooxanilid, $CSNH C_6 H_5 \text{---} CSNH C_6 H_5$, welches man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid ungemein leicht erhält, das aber sonst nur sehr schwierig von einer anhaftenden, intensiv rothgefärbten Verbindung befreit werden

kann, wird auf diesem Wege sehr leicht in wunderschönen, dem Musivgold ähnlichen, bei 133° schmelzenden Blättern erhalten. Beiläufig ist es mir auch geglückt, auf ähnliche Weise das Natriumsalz der Rubeanwasserstoffsäure zu bereiten. Wird in heissem Alkohol suspendirte Rubeanwasserstoffsäure mit einer heissen, alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Natriums vermischt, so entsteht eine ganz klare, wenig gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle des Natriumsalzes absetzen. Das Salz kann durch Aether vollkommen gefällt werden; es ist anfangs ganz farblos, wird aber beim Liegen an der Luft schnell roth und zersetzt sich beim Aufbewahren mit der Zeit in eine braunschwarze, Ammoniak abgebende, in Wasser unter Zurücklassung einer braunen Materie lösliche Masse. — Ueberhaupt sind die Natriumsalze der Thiamide schwer ohne Zersetzung aufzubewahren. Sie ziehen Kohlensäure aus der Luft an, lösen sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser, sondern hinterlassen dabei reines Thiamid und brausen beim Uebergiessen mit Säuren auf.

Obgleich nach den in der letzten Mittheilung angegebenen Reaktionen der mit den Thiamiden isomeren, flüssigen Aether ein Zweifel über deren Constitution nicht wohl mehr aufkommen kann, so war es doch erwünscht in einem Falle diese Isomeren direkt mit einander zu vergleichen. Es entsteht nun durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf das Thiacetanilid, $S \equiv CH_3 C \dots NH C_6 H_5$, das Methylisothiacetanilid, $S CH_3 \dots CH_3 C \equiv N C_6 H_5$, als eine bei $244-246^{\circ}$ constant siedende Flüssigkeit. Das mit letzterem isomere wahre Thiamid würde sein das Thiacetmethylanilid, $S \equiv CH_3 C \dots N (CH_3) C_6 H_5$. Diese Verbindung habe ich nun aus Acetmonomethylanilid auf den beiden zu Gebote stehenden Wegen erhalten. Zur Darstellung empfiehlt es sich in diesem Falle weit mehr die Methode zu wählen, welche auf Anwendung des Phosphorpentasulfides als die, welche auf Anwendung des Phosphorpentachlorides und Schwefelwasserstoffes basirt, weil letzterer die ungemein grosse Neigung des Acetmethylanilidchlorides, unter Salzsäureabspaltung in basische Körper überzugehen, entgegensteht.

Das Thiacetmethylanilid ist fest, unlöslich in Wasser und unlöslich in Alkalien, woraus erhellt, dass zur Bildung von Salzen seitens der Thiamide das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom unentbehrlich ist. Mit Leichtigkeit wird es von Aether, Alkohol, Chloroform aufgenommen und krystallisirt daraus in fast farblosen Tafeln des monoklinen Systems, welche bei $58-59^{\circ}$ schmelzen und bei 290° unter geringer Zersetzung sieden.

Mit den beiden Verbindungen Methylisothiacetanilid, $S CH_3 \dots CH_3 C \equiv N C_6 H_5$ und Thiacetmethylanilid, $S \equiv CH_3 C \dots N (CH_3) C_6 H_5$ sind ferner isomer die drei möglichen, geschwefelten

Acettoluide, $S=CH_3C \cdots NHC_6H_4CH_3$. Von diesen sind die Ortho- und die Paraverbindung schon vor längerer Zeit auf meine Veranlassung von Hrn. Pannes dargestellt worden, und zwar entstehen beide leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Imidchlorid der entsprechenden Acettoluide.

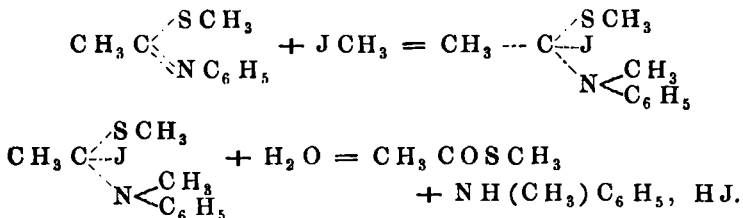
Das Thiacetorthotoluidid krystallisirt in farblosen, schön ausgebildeten, bei $67-68^\circ$ schmelzenden Krystallen.

Das Thiacetparatoluidid schmilzt bei $130-132^\circ$.

Man sieht also, wie ganz erhebliche Unterschiede schon in den physikalischen Eigenschaften die Isothiamide und die ihnen unmittelbar isomeren Thiamide hervortreten lassen.

Ich möchte nun noch des Verhaltens der Thiamide und Isothiamide einigen Reagentien gegenüber Erwähnung thun, das zu verfolgen in einzelnen Fällen lohnend sein möchte.

Ueberlässt man mit Alkyljodiden vermischte Isothiamide sich selbst, so erstarrt das Gemisch nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse. Diese Reaktion vollzog sich schnell, als Methylisothiacetanilid mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100° erhitzt wurde. Der Röhreninhalt wurde nun mit warmem Wasser behandelt. Dabei trat ein starker Geruch nach Thiacetsäureäther auf, in das Wasser aber ging ein schön krystallisirender Körper über, der sich bei der Analyse als jodwasserstoffsäures Methylanilin, $C_6H_5NHCH_3$, JH, erwies. Alkali machte aus ihm bei $190-195^\circ$ siedendes, auch durch die Darstellung und Analyse des Platinsalzes identificirtes Methylanilin frei. Die Umsetzung war mithin wohl folgendermassen verlaufen:



Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Aethylisothiacetanilid findet auch schon beim Stehen in der Kälte unter Addition der Bestandtheile die Bildung eines weissen, aus Chloroform umkrystallisirbaren Körpers statt.

Sollte Schwefelkohlenstoff die Isothiamide in ähnlicher Weise anzugreifen vermögen, so lässt sich wohl hoffen, dass auf diesem Wege die noch unbekanntenen Aether der völlig geschwefelten Fettsäuren RCSSR' darstellbar werden.

Die gewöhnlichen Thiamide geben übrigens beim Zusatz von Platinchlorid zu ihrer alkoholischen Lösung sofort schwer lösliche

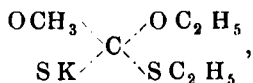
Platinsalze. Beim Erwärmen mit Quecksilberdiphenyl werden sie heftig angegriffen und bei der Reaktion u. a. Kohlenwasserstoffe gebildet.

Die Umwandlung von Thiamiden einbasischer Säuren in Isothiamide, d. h. die Verschiebung des doppelt gebundenen Schwefels in einfach gebundenen, erfolgt so leicht, dass der Gedanke sehr nahe liegt, es möchten auch andere Verbindungen, in denen Schwefel doppelt gebunden ist, eine solche Verschiebung erlauben. Das scheint thatsächlich der Fall zu sein und einen Beleg dafür bieten ja auch die neuerdings veröffentlichten interessanten Versuche des Hrn. Liebermann¹⁾. Für heut möchte ich nun noch darauf aufmerksam machen, dass auch auf andere in der Literatur verzeichnete und bisher schwer zu deutende Reaktionen durch meine Versuche über die Ueberführung der Thiamide in Isoverbindungen ein neues Licht fällt.

So veröffentlichte F. Salomon²⁾ „über intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen“ betitelte Versuche, in welchem u. a. nachgewiesen wird, dass die Aether $\text{OCH}_3 \cdots \text{CS} \cdots \text{SC}_2\text{H}_5$ sowohl, als $\text{OCH}_3 \cdots \text{CS} \cdots \text{SCH}_3$ mit KOC_2H_5 dasselbe Salz, nämlich $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{SK}$; und die Aether $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdots \text{CS} \cdots \text{SCH}_3$ und $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdots \text{CS} \cdots \text{SC}_2\text{H}_5$ mit KOCH_3 auch dasselbe Salz und zwar $\text{OCH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{SK}$ liefern.

Salomon nimmt zur Erklärung dieser Vorgänge zu der complicirten Hypothese der Anhydridbildung Zuflucht und lässt z. B. aus $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdots \text{CS} \cdots \text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ entstehen u. s. w.

Sehr viel einfacher scheinen sich mir aber jene Vorgänge zu erklären, wenn man annimmt, es richte sich durch Addition von Kaliumäthylat oder -methylat zu jenen Aethern der doppelt gebundene Schwefel auf, um beispielsweise zu liefern



welche Verbindung dann mit Wasser natürlich (unter normal verlaufendem, doppeltem Austausch der Bestandtheile) in die unter den gegebenen Bedingungen beständigsten und am leichtesten bildbaren Körper zerfallen wird. Die Bedingungen werden aber unter Umständen verschieden sein, je nachdem Methylalkohol oder Aethylalkohol in den Lösungen vorwaltet.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1588; XIII, 276.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1506.