

103. C. Hess: Ueber Amidotoluolsulphydrate und einige Derivate eines Orthoamidotoluolsulphydrates.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLIV.)

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Professor A. W. Hofmann im Anschluss an seine vor einiger Zeit in diesen Berichten veröffentlichten Untersuchungen: „Ueber Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid“ und „Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen“¹⁾ unternommen.

Es haben durch diese Untersuchungen die aromatischen Amidomercaptane ein erhöhtes Interesse gewonnen und zwar für den Fall, dass in ihnen die Amidogruppe sich in der Orthostellung zur Sulphydrilgruppe befindet, indem alsdann bei Einwirkung von Säureanhydriden oder -chloriden die von A. W. Hofmann entdeckten schwefelhaltigen Anhydrobasen entstehen. Abgesehen von dem eigentlichen Zweck der vorliegenden Arbeit, derartige Orthoamidomercaptane des Toluols und einige davon derivirende Basen darzustellen, habe ich auch auf die Gewinnung von Isomeren des Amidotoluolmercaptans Werth gelegt, da solche zur Zeit nicht bekannt sind.

Die zur Bereitung der Mercaptane dienenden Nitro- resp. Amidotoluolsulfosäuren wurden aus dem *p*- resp. *o*-Nitrotoluol, der *p*-Toluolsulfosäure und dem *p*- resp. *o*-Toluidin erhalten.

1) *p*-Nitrotoluol.

Beim Behandeln des *p*-Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine in Tafeln oder rhombischen Säulen mit 2.5 Molekülen Wasser krystallisirende Sulfosäure²⁾, welche bei der Reduktion die von v. Pechmann³⁾ beschriebene *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure liefert; es ist demnach die *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure entstanden. Ihr in rhombischen Tafeln aus Aether und Eisessig krystallisirendes Chlorid $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ schmilzt bei 44° ; eine Schwefelbestimmung desselben ergab: 13.49; ber. 13.58 pCt. S.

p-Amidotoluol-*o*-sulphydrat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SH}$. Fügt man das Chlorid in kleinen Portionen zu einem erhitzten Gemisch von Salzsäure und Zinn, so tritt lebhaftere Reaction ein und man erhält eine klare Lösung. Nach Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelzinns wird das Filtrat eingedampft, wobei sich eine in Prismen krystallisirende, noch zinnhaltige Verbindung abscheidet. Zur weiteren Reinigung wird diese in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Absieden des Aethers

¹⁾ Diese Berichte XII, 2359; XIII, 8.

²⁾ Jensen, Jahresbericht für 1874, 688.

³⁾ von Pechmann, Annalen 173, 195.

bleibt das Amidotoluolsulphydrat als ein schwach mercaptanartig riechendes Oel zurück, welches sofort erstarrt, bei 42° schmilzt und in Aether, Alkohol, Alkalien und Säuren löslich ist. Sein salzsaures Salz krystallisirt in Prismen oder sechsseitigen Tafeln und ergab bei der Analyse folgende Werthe, welche der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SH} \cdot \text{HCl}$ entsprechen:

	Theorie			Versuch	
C	84	47.86	47.85	—	—
H	10	5.69	5.58	—	—
N	14	7.98	—	8.11	—
S	32	18.23	—	—	18.28

In Berührung mit Luft oxydirt sich das Mercaptan langsam zu Disulfid; diese Umwandlung geht schneller vor sich, wenn seine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid gekocht wird, wobei salzsaures Disulfid in feinen, langen Nadeln ausfällt. Das Amidomercaptan giebt mit Quecksilberchloridlösung eine krystallinische, atlasglänzende, mit alkalischer Bleilösung eine flockige, gelbe Fällung.

Wie seine Constitution voraussehen liess, liefert dieses Amidotoluolmercaptan mit Säureanhydriden keine Anhydrobasen. Kocht man es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein in Salzsäure unlöslicher, aus heissem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirender, bei 195° schmelzender Körper, welcher sich als Acetylverbindung des Amidomercaptans erwies.

	Theorie für	Versuch
	$\text{HS} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
C	59.67	59.94 pCt.
H	6.07	5.72 -
S	17.68	17.42 -

2) *o*-Nitrotoluol.

Wird *o*-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 150 — 160° digerirt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Chlorid aus Aether und Eisessig in Tafeln krystallisirt, die bei 36° schmelzen; es hat sich demnach bei dieser Temperatur eine andere Säure gebildet, als die von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ beschriebene, weiter unten zu erwähnende Nitrotoluolsulfosäure. Durch Reduktion ihres Chlorides mit Zinn und Salzsäure wird ein Amidotoluolmercaptan erhalten, welches, analog dem vorhergehenden isolirt, sich als ein farbloses, mercaptanartig riechendes, in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren lösliches Oel erwies. Sein Chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, die, im Vacuum getrocknet, 1 Molekül Wasser festhielten und der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SH} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend folgende Zahlen ergaben:

¹⁾ Annalen 155, 27.

	Theorie	Versuch
C	43.41	43.40 pCt.
H	6.20	6.54 -
S	16.54	16.59; 16.62 pCt.

Die salzsaure Lösung dieses Amidomercaptans giebt, mit Eisenchlorid gekocht, keine Abscheidung eines schwer löslichen Disulfidsalzes, mit Quecksilberchlorid versetzt, eine in atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe Fällung. Beim Erhitzen mit Säuren oder Säurechloriden bildete sich auch aus diesem Amidomercaptan keine Anhydrobasen; die Reste SH und NH₂ stehen demnach nicht in der Orthostellung zu einander.

Behandelt man *o*-Nitrotoluol bei niedrigerer Temperatur, nämlich bei ca. 120° mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht die oben erwähnte Nitrotoluolsulfosäure¹⁾, in welcher, nach spätern Untersuchungen zu urtheilen, die SO₃H-Gruppe sich in der *m*-Stellung zur NO₂-Gruppe befindet. Ihr nicht erstarrendes Chlorid wird, mit Zinn und Salzsäure behandelt, zu einem von dem vorigen verschiedenem Amidomercaptan reducirt; es erscheint als ein zähflüssiges Oel und oxydirt sich an der Luft zu dem in Nadeln krystallisirenden Disulfid. Der Constitution der Sulfosäure entsprechend, ist es das *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat. Sein Chlorhydrat krystallisirt in kurzen, concentrisch gruppirten Nadelchen, die, im Vacuum getrocknet, kein Krystallwasser zurückhalten; die Quecksilberverbindung erscheint in langen, glänzenden Nadeln.

Bei der Analyse des salzsauren Amidomercaptans wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie für		Versuch		
	NH ₂ · C ₇ H ₆ · SH · HCl				
C	84	47.86	47.89	—	—
H	10	5.69	5.58	—	—
N	14	7.98	—	7.98	—
S	32	18.23	—	—	17.98

Seiner Constitution entsprechend, giebt dieses *Amidomercaptan mit Säuren und Säurechloriden keine Anhydrobasen, sondern nur, wie die vorbergehenden, mit Essigsäureanhydrid eine bei 240° schmelzende Acetylverbindung.

3) *p*-Toluolsulfosäure.

Beim Sulfuriren des Toluols entstehen zwei Monosulfosäuren²⁾, welche durch die Kalisalze (sie besitzen verschiedene Löslichkeit) oder durch die Chloride (das eine ist flüssig, das andere fest) getrennt werden können. Die Säure, welche das schwerer lösliche Kaliumsalz

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Annalen 155, 27.

²⁾ Anna Wolkow, Zeitschrift für Chemie 1870, 321.

und das feste Chlorid liefert, ist die Toluol-*p*-sulfosäure und soll beim Nitriren nach Anna Wolkow die *m*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure liefern, die indess wohl als die *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure aufzufassen ist¹⁾; auch die Prüfung des davon derivirenden Amidomercaptans gegen Säureanhydride bestätigt letztere Ansicht.

Das aus dieser Nitrotoluolsulfosäure gewonnene Amidomercaptan erscheint als zähflüssiges Oel, welches für sich oder mit Alkali gelöst in Berührung mit Luft sich zu einem in Nadeln anschliessenden Disulfid oxydirt; die Chlorhydrate des Mercaptans und des Disulfids stellen feine, lange Prismen dar; letzteres giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches, in concentrisch gruppirten Tafeln anschliessendes Doppelsalz. Die Analysen zu folgenden Zahlen führten:

	Versuch	Theorie für (NH ₂ · C ₇ H ₆ S) ₂ 2 HCl
C	47.94	48.14 pCt.
H	5.79	5.16 -
N	8.25	8.02 -

Das freie Disulfid ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	60.58	60.86 pCt.
H	6.38	5.80 -

Mit Quecksilberchlorid giebt das Chlorhydrat eine schwer lösliche, in breiten Nadeln krystallisirende Fällung. Wir sehen, dass dieses Mercaptan in seinem Verhalten vollkommen dem unter *o*-Nitrotoluol beschriebenen *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat gleicht; gleich diesem liefert es beim Erhitzen mit Säureanhydriden keine Condensationsbasen und glaube ich daher seine Identität mit dem *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat behaupten zu dürfen. Mit Essigsäureanhydrid giebt es analog seinen Isomeren eine Acetylverbindung, die in feinen, weissen Nadeln aus Alkohol krystallisirt und bei 240° schmilzt; eine Schwefelbestimmung derselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	17.35	17.67 pCt.

Da es mir nicht gelang aus den beiden Nitrotoluolen und aus der Toluol-*p*-sulfosäure Orthoamidomercaptan zu bekommen, dehnte ich meine Versuche auf die *o*- und *p*-Toluidinsulfosäuren aus; jedoch nur unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln konnten aus diesen Sulfosäuren Mercaptane erhalten werden: die Chlorirung der Kalisalze muss nämlich bei einer möglichst niederen Temperatur stattfinden, da sonst harzartige Produkte entstehen, die sich nicht mehr reduciren lassen; ferner ist es nöthig, stets sehr kleine Portionen des Amidochlorides in das Reduktionsgemisch einzutragen.

¹⁾ Würtz, Dictionnaire de chimie III, 458.

4) *o*-Toluidin.

Aus dem *o*-Toluidin entstehen bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gleichzeitig zwei Amidosulfosäuren, und zwar entsprechen sie denjenigen Nitrosulfosäuren, die aus dem *o*-Nitrotoluol bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden; die aus ihnen dargestellten Amidomercaptane erwiesen sich nämlich mit den aus den beiden Nitrosäuren gewonnenen vollkommen identisch.

5) *p*-Toluidin.

p-Toluidin giebt gleichzeitig beide von der Theorie vorausgesehenen Monosulfosäuren¹⁾. Die eine in rhombischen Tafeln krystallisirende entspricht der vorher erwähnten, aus dem *p*-Nitrotoluol erhaltenen *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure und liefert in der That dasselbe Mercaptan wie jene; die andere, leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende Säure dagegen ist die *p*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure. Ihr Chlorid erweist sich als ein zähflüssiges, nicht erstarrendes Oel; durch Reduktion entsteht daraus

p-Amidotoluol-*m*-sulphydrat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SH}$; es ist ein dickflüssiges Oel, welches sich langsam an der Luft oxydirt, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe, amorphe Fällung, mit Quecksilberchlorid eine weisse, krystallinische Verbindung liefert. Die Analysen seines in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SH} \cdot \text{HCl}$	Versuch
C	47.86	47.62 pCt.
H	5.69	5.84 -
S	18.23	18.28; 18.23 pCt.

Dieses Mercaptan liefert, wie vorauszusehen, mit Säureanhydriden und -chloriden erhitzt die gewünschten Anhydrobasen.

Methenylamidotoluolmercaptan, $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{CH}$. Kocht

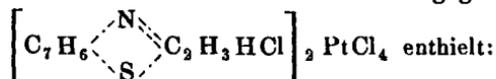
man das Amidotoluolmercaptan oder sein Chlorhydrat kurze Zeit mit krystallisirbarer Ameisensäure am Rückflusskühler, übersättigt mit Alkali und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein farbloses, angenehm, aromatisch riechendes, in Wasser untersinkendes Oel über, welches in der Winterkälte erstarrt, bei 15° schmilzt und 255° siedet. Es ist löslich in Alkohol und Aether, bildet mit Säuren Salze, die jedoch beim Eindampfen zerfallen. Das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz wurde der Analyse unterworfen:

¹⁾ von Pechmann, Annalen 178, 195.

Theorie für			Versuch	
	$\left[\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{CH} \cdot \text{HCl} \right]_2 \text{PtCl}_4$			
C	192	27.03	27.27	27.37 pCt.
H	16	2.25	3.07	2.68 -
Pt	197.4	27.78	—	— 27.77; 27.75 pCt.

Aethenylamidotoluolmercaptan, $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}_2 \dots \text{C}_6\text{H}_5$

wird aus dem Amidomercaptan analog der Methenylverbindung mit Essigsäureanhydrid erhalten, der sie auch hinsichtlich ihres Geruches und chemischen Verhaltens vollständig gleicht. Das Platindoppelsalz



	Gefunden	Berechnet
C	28.98	29.25 pCt.
H	3.1	2.7 -

Benzenylamidomercaptan, $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C} \dots \text{C}_6\text{H}_5$, ent-

steht beim Digeriren des Sulphydrates oder seines salzsauren Salzes mit Benzoylchlorid. Aus dem Reactionsproduct entfernt man das überschüssige Benzoylchlorid durch wiederholtes Auskochen mit Alkali, zieht das zurückbleibende Harz mit heisser, concentrirter Salzsäure aus und versetzt diese Lösung mit Wasser, wodurch die Benzenylbase in feinen weissen, bei 125° schmelzenden Nadelchen ausfällt. Das Chlorhydrat bildet tafelförmige Krystalle, ist in Salzsäure schwer löslich, durch Wasser zersetzbar. Das Platindoppelsalz tritt in schönen Nadeln auf, hält im Vacuum getrocknet 1 Molekül Wasser zurück, wie ein Blick auf die folgenden Zahlen erkennen lässt:

Berechnet für		Gefunden
	$\left[\left(\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{CC}_6\text{H}_5 \right) \text{HCl} \right]_2 \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
C	38.18	38.00 pCt.
H	2.95	3.20 -
Pt	22.38	22.30; 22.35 pCt.
H ₂ O	2.04	2.08 pCt.

Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust, den die Substanz beim Erhitzen auf 100° erlitt, ermittelt.

Die freie Benzenylbase lieferte bei der Elementaranalyse:

	Gefunden	Berechnet
C	74.67	74.66 pCt.
H	5.08	4.88 -