

rescirenden Schwefel gehört zu haben und bei der Verbrennung des Schwefels oder dem Rösten der Kiese in den Schwefelsäurefabriken und Hüttenwerken mag wohl gelegentlich die Phosphoreszenzflamme wahrgenommen worden sein.

Jedermann weiss, dass Phosphor im Dunkeln leuchtet, aber die bei gut angestelltem Versuch weit brillantere Phosphoreszenzflamme des Schwefels ist völlig unbekannt geblieben. —

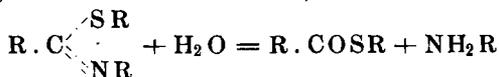
Zürich, Chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

30. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber einige Isothiamide und aus ihnen gewonnene Amidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Isothiamide¹⁾ können, wie früher gezeigt worden ist²⁾, zur Gewinnung geschwefelter Säuren dienen, die sie nach dem Schema:



¹⁾ Die Existenz einer mit den Thiamiden isomeren Körperklasse ist zuerst von mir im Jahre 1878 erwiesen, sowie die Constitution dieser Verbindungen durch ein genaues Studium ihres Verhaltens mit Sicherheit festgestellt worden und zwar ehe die Constitution der bereits vorher mehrfach beobachteten Alkyljodidadditionsprodukte anderer schwefelhaltiger Verbindungen aufgeklärt war. Die sehr schnell darauf folgenden interessanten und schönen Untersuchungen von Pinner und Klein, Klinger und Bernthsen, Liebermann u. A. haben dann gezeigt, dass die von mir aufgefundene Klasse von Verbindungen und die Reaktionen, mittelst welcher man zu ihnen gelangt, nicht ohne Analogie sind.

Diese Thatsachen glaube ich deshalb beiläufig erwähnen zu sollen, weil ich in einer meiner ersten Publikationen über den Gegenstand eine ausführliche Abhandlung und Darlegung der einschlagenden »theoretischen Beziehungen« zu geben versprochen habe, was aber unterblieben ist.

In den erwähnten späteren, von den meinigen natürlich unabhängigen Arbeiten Anderer sind nämlich so viele der Auseinandersetzungen, welche beabsichtigt waren, an der Hand ähnlicher Beispiele und mit ausführlicher Heranziehung meiner Versuche gemacht worden, dass ich meinerseits auf eine Zusammenfassung der von mir geförderten Resultate und theoretischen Gesichtspunkte verzichten darf. Dagegen möchte ich mir erlauben, zur Beurtheilung der historischen Stellung der diesbezüglichen Untersuchungen (vergl. diese Berichte XV, 563) auf meine Veröffentlichung in diesen Berichten XI, 1590 u. f. hinzuweisen.

Wallach.

²⁾ Diese Berichte XII, 1062.

sehr leicht zerfallen. Das Anfangsglied der geschwefelten Säuren der Fettreihe, die Thioameisensäure, ist nun bisher nicht bekannt und war zu versuchen, ob der eben angedeutete Weg zur Gewinnung ihres Aethyläthers auch brauchbar sei.

Um zunächst zu einem Isothiamid der Ameisensäure zu gelangen, geht man vom Formanilid aus. Eine zweckmässige Darstellungsmethode für diese Verbindung war bisher augenscheinlich nicht bekannt, wie schon aus dem unverhältnissmässig hohen Preis hervorgeht, mit dem dieselbe gegenüber dem Acetanilid in den Preislisten chemischer Präparate notirt ist. Erst ganz vor Kurzem hat Tobias¹⁾ darauf hingewiesen, dass das Formanilid vielleicht das am leichtesten sich bildende Anilid ist. Wir können nun die Angaben von Tobias vollkommen bestätigen. Da aber unsere Beobachtungen, welche beiläufig auf ein Jahr zurückgehen, immerhin einiges Neue bieten, was für die Darstellung des Formanilids verwerthbar ist, so wollen wir die von uns befolgte Darstellungsmethode kurz angeben.

In Ameisensäure von beliebiger, am besten natürlich möglichst starker Concentration, aber von bekanntem Gehalt wird so viel Anilin gelöst als theoretisch zur Bildung von ameisensaurem Anilin erforderlich ist. Aus der in einem Fraktionskolben befindlichen Flüssigkeit wird nun aus dem Wasserbade in stark luftverdünntem Raum das Wasser möglichst vollständig abdestillirt. Sodann wird bei gewöhnlichem Druck über freiem Feuer die Flüssigkeit in dem Reaktionsgefäss so lange erhitzt, bis ein in den fortgehenden Dämpfen befindliches Thermometer gegen 250° zeigt. Sobald diese Temperatur erreicht ist — und es sind nur wenige Minuten hierzu erforderlich — hört man mit dem Erhitzen auf und giesst die Reaktionsmasse, so lange sie noch warm ist, in eine Porzellanschale aus, welche man bis zum vollständigen Erkalten zweckmässig in einen Exsiccator setzt. Unter diesen Bedingungen erstarrt das gewonnene Formanilid regelmässig nach sehr kurzer Zeit und zeigt gleich den richtigen Schmelzpunkt (46°). Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

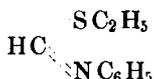
So dargestelltes Formanilid wurde nun nach der Methode von A. W. Hofmann in Thioformanilid verwandelt und letzteres mit 1 Molekül Natriumäthylat und 1 Molekül Aethylbromid in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt. Es scheidet sich alsbald Bromnatrium ab. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt und der mit Wasser versetzte Rückstand mittelst Aether ausgeschüttelt.

In den Aether ging ein nicht unangenehm riechendes, schweres Oel, welches zwischen 230—240° siedete. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden
C	65.45	65.04 pCt.
H	6.66	6.65 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 2443.

Das Oel ist also das erwartete Aethylisothioformanilid:

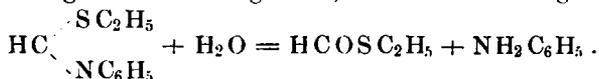


Um aus dieser Substanz den Aethyläther der Thioameisensäure, HCOSC_2H_5 , zu gewinnen, wurde der Isothiäther mit genau 1 Molekül verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Es fand eine Reaktion statt unter Bildung eines specifisch leichten, dem Thiacetsäureäther ähnlich riechenden Oeles. Dasselbe wurde aber nur in geringer Menge erhalten und zeigte keinen constanten Siedepunkt. Es wurde deshalb — da die Umsetzung augenscheinlich in gewünschtem Sinne sich bewerkstelligen liess — das Ausgangsmaterial (das Isothiamid) in grösserer Menge herzustellen gesucht. Dabei nun machten wir die Erfahrung, dass die Umsetzung zwischen Thioformanilid, Natriumalkoholat und Aethylbromid unter Umständen in vollkommen anderer Richtung verläuft, als oben beschrieben worden ist.

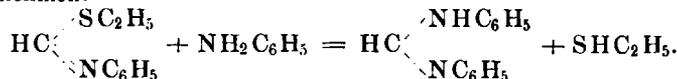
Bei verschiedenen Operationen erhielten wir nämlich statt des zwischen $230\text{--}240^\circ$ siedenden Isothiamids nach dem Abdestilliren des Alkohols, der in diesen Fällen stark mercaptanhaltig war, einen Rückstand, der nach dem Zusatz von Wasser zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als eine Base, welche aus alkoholischer Lösung in kleinen, bei $138\text{--}139^\circ$ schmelzenden Nadeln herauskam und deren Platinsalz einen Gehalt von 24.55 pCt. Platin zeigte. Die Base destillirte bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Als Zersetzungsprodukt trat Benzotrinitril neben Isonitril auf. Alle angeführten Eigenschaften charakterisiren die Verbindung

nuu auf das sicherste als Diphenylformamidin, $\text{HC} \begin{array}{l} \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Die Ursache für diesen völlig abweichenden Reaktionsverlauf wird höchst wahrscheinlich darin zu suchen sein, dass das Isothioformamid durch Feuchtigkeit leicht zerlegt wird, nach der Gleichung:



Bei diesem Vergange würde Anilin frei werden. Dass aber die Isothiamide mit freien Aminen sich unter Bildung von Amidinen umsetzen, ist bekannt.¹⁾ Als zweite Phase der Reaktion wäre hier anzunehmen:



Mit dieser Erklärungsweise stimmt auch die Beobachtung, dass Aethyl-Isothioformamid bei längerem Aufbewahren in lose verschlossenen

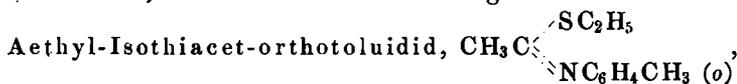
¹⁾ Diese Berichte XII, 1062.

Gefässen Krystalle von Diphenylformamidin absetzt und diese Zerlegung kann wohl lediglich dem Einflusse feuchter Luft zugeschrieben werden. Es würde daraus folgen, dass man die Gegenwart von Wasser möglichst sorgfältig auszuschliessen hat, wenn man aus dem Thioformanilid ein Isothiamid darzustellen wünscht. Ferner findet nun auch eine früher gemachte Beobachtung Erklärung, nämlich die, dass bei der Umsetzung von Monochloressigäther mit Thiacetanilid Aethenyl-diphenylamidin entstehen kann.¹⁾ Es lässt sich jetzt erwarten, dass bei Abänderung der Versuchsbedingungen auch in diesem Falle ganz andere Produkte zu erzielen sind.

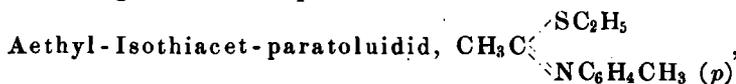
Da uns für die Entscheidung dieser Fragen im Augenblicke das nöthige Material fehlte, haben wir uns zunächst einer anderen Aufgabe zugewandt.

Die Leichtigkeit, mit der, wie mehrfach hervorgehoben wurde, die Isothiamide sich mit Aminen zu Amidinen umsetzen, legte es nahe, erstere zur Darstellung solcher Repräsentanten letzterer zu benutzen, welche unter sich feine Isomerien aufweisen, da eine molekulare Umlagerung während der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion nicht zu befürchten ist. Auf derartige Amidine ist früher schon hingewiesen worden²⁾ und da die Angaben über die Eigenschaften eines Amidins der Toluidinreihe damals einen Widerspruch enthielten, so sind die betreffenden Basen nun nochmals durch die entsprechenden Isothiamide hindurch dargestellt worden.

Als Ausgangsmaterial diente das früher beschriebene³⁾ bei 67° bis 68° schmelzende Thiacetorthotoluidid einerseits, das bei 130—132° schmelzende Thiacetparatoluidid andererseits. Durch Behandlung mit Natriumäthylat und Bromäthyl (auf genügend oft beschriebene Weise) wurde aus diesen Verbindungen erhalten:



schwach gelblich gefärbte, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 261—262°.



der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 271—273°.

Wie man sieht, haben die paratoluidinhaltigen Verbindungen dieser geschwefelten Körper einen merklich höheren Schmelzpunkt und Siedepunkt als die orthotoluidinhaltigen. Beide letzbeschriebenen Iso-

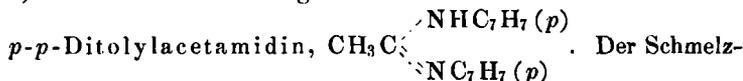
¹⁾ Diese Berichte XI, 1595.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 209.

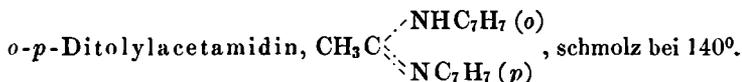
³⁾ Diese Berichte XIII, 529.

thiamide wurden nun sowohl mit Ortho- als auch mit Paratoluidin zu Amidinen umgesetzt und zwar ganz ohne Anwendung von Wärme in den Fällen, wo gemischte Orthoparaderivate sich bilden mussten. Es entstanden so folgende Amidine

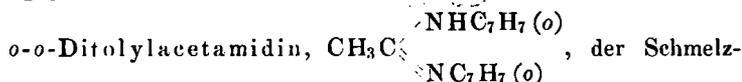
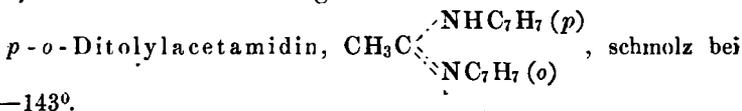
1) aus der Paraverbindung:



punkt lag bei 120° . Für dieselbe Verbindung, aus einem entsprechenden Amidchlorid dargestellt¹⁾, wurde früher der Schmelzpunkt $119\frac{1}{2}$ — $120\frac{1}{2}^\circ$ gefunden. Derselbe Schmelzpunkt wurde für die Base erzielt, als sie nach der neuerlich gefundenen Methode zur Darstellung von Amidinen durch Zusammenerhitzen von Paraacetoluidid mit Paratoluidinchlorhydrat bereitet war.



2) Aus der Orthoverbindung:



punkt wurde nach dem Umkrystallisiren der Base aus Aether bei 134° , nach dem mehrfachen Lösen derselben in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak bei 136° gefunden.

Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Base lagen nun stark differirende Angaben vor. Ladenburg²⁾, der nach der Methode von A. W. Hofmann³⁾ den Körper bereitet hatte, gab $140,5^\circ$ an. Der Eine von uns fand dagegen 69° für eine Base, welche durch Umsetzung von Acetorthotoluididchlorid mit Orthotoluidin erhalten worden war.⁴⁾

Wir haben die Darstellung der Verbindung nach allen diesen Methoden wiederholt und sie ausserdem durch Erhitzen von Orthoacetoluidid mit salzsaurem Orthotoluidin bereitet. Ein nach letzterer sowie ein nach der Hofmann'schen Methode dargestelltes Präparat schmolz bei 136° (bis 140° konnten wir den Schmelzpunkt in keinem Falle bringen), bei der Wechselwirkung von Acetorthotoluididchlorid

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 203.

²⁾ Diese Berichte X, 1262.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 161.

⁴⁾ l. c.

mit Orthotoluidin erhielten wir aber wieder ein Amidin vom Schmelzpunkte 69°. Die frühere Beobachtung war demnach richtig, aber es war doch anzunehmen, — da an eine Isomerie hier nicht gedacht werden kann — dass der auf letzterem Wege dargestellten Base eine Verunreinigung hartnäckig anhafte, die durch Umkrystallisiren schwer zu entfernen ist und den Schmelzpunkt stark drückt. Um das zu erweisen, haben wir die bei 69° schmelzende, aus Amidchlorid gewonnene Base in das Platinsalz verwandelt, das gut krystallisirte Salz wieder durch Alkali zerlegt und die Base mit Aether ausschüttelt. Das so gewonnene Produkt erstarrte leicht, während die Base vorher grosse Neigung zeigte flüssig zu bleiben, und der Schmelzpunkt war nun in der That bis auf 136° gestiegen.

Es ist somit der früher in den Angaben vorhandene Widerspruch beseitigt. Auffallend bleibt es aber, dass die zwei Orthotoluidinreste enthaltende Base soviel höher schmilzt als die zwei Paratoluidinreste enthaltende.

31. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Verwendung des Kaliumbisulfats als Condensationsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Einleitung von Condensationsvorgängen wurde bisher in wissenschaftlichen Laboratorien sowohl wie in der Praxis meist die concentrirte Schwefelsäure und neuerdings mit besonderer Vorliebe das Chlorzink benutzt¹⁾. Die Anwendung beider Substanzen hat unter Umständen Nachtheile. Die Schwefelsäure wirkt leicht sulfurirend, das Chlorzink häufig (z. B. wenn Nitrokörper bei der Condensation zur Verwendung gelangen) zu energisch und unter Bildung von Nebenprodukten ein, auch ist es nach stattgehabter Reaction nicht immer bequem zu entfernen.

Wir haben nun gefunden, dass in vielen Fällen sowohl die Schwefelsäure als auch das Chlorzink mit besonderem Vortheil durch Kaliumbisulfat ersetzt werden kann. Diese Verbindung ist als wasserentziehendes Mittel bisher nur in vereinzelt Fällen, in denen es sich um eine intramolekulare Wasserabspaltung handelte, angewandt

¹⁾ Viele andere Condensationsmittel (als Salzsäure, Zinntetrachlorid, Natronlauge u. s. f.), obgleich theilweise von grösster Wirksamkeit, haben bisher wohl nur für ganz specielle, mehr für die Theorie als für die Praxis wichtige Reactionen Verwendung gefunden.