

Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Aether überschichtet, dann vorsichtig concentrirtes Alkali unter stetigem Schütteln zugegeben; so wird eine nur ganz wenig gefärbte Lösung der Base erhalten, welche mit Aetzkali getrocknet wurde. Nach Abdunsten des Aethers wurde die Verbindung über Baryt destillirt. Sie siedete bis fast zum letzten Tropfen bei 215—216° (uncorr.; 752 mm Barometerstand).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N$
C	80.39	80.00 pCt.
H	9.57	9.63 »

Das Phenylpropylamin zieht an der Luft rasch Kohlensäure an und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. In kaltem Wasser ist die Base nicht sehr leicht löslich, sie mischt sich dagegen mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich die Base leicht unter Verbreitung eines äusserst stechenden Geruchs.

Bei Gegenwart von Alkali färbt sich die Verbindung an der Luft sehr rasch braun.

403. J. Bongartz: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit der Thioglycolsäure und der Thiacetsäure.
(Eingegangen am 5. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die Mittheilungen von E. Baumann¹⁾ über Verbindungen von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren mit Mercaptanen, welche theils einfache Additionsproducte darstellen, theils Körper, welche sich unter Austritt von Wasser bilden, gaben Veranlassung, die Reactionsfähigkeit der Repräsentanten obiger Körperklassen auch gegen andere, die HS-Gruppe enthaltende Verbindungen zu prüfen. Dass derartige Körper, wie die Thioglycolsäure, Thiacetsäure und Xanthogensäure leicht mit der Brenztraubensäure Verbindungen eingehen, hat Baumann früher schon angedeutet¹⁾.

Als Hauptresultat dieser Versuche ergab sich, dass von allen, bis jetzt zur Untersuchung gelangten, die HS-Gruppe enthaltenden Verbindungen, die Thioglycolsäure die stärkste Reactionsfähigkeit zeigt. Diese Säure tritt noch leichter als die eigentlichen Mercaptane mit Alde-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 258 und 883.

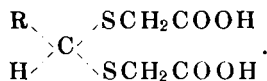
hyden, Ketonen und Ketonsäuren in Verbindung, während mit der Thiocetsäure die den oben erwähnten Körpern analog zusammengesetzten Substanzen wesentlich schwerer erzielt werden.

Im Folgenden eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Verbindungen gebend, behalte ich mir die ausführliche Mittheilung über dieselben für später vor.

Aldehyde und Thioglycolsäure, Dithioaldehydessigsäuren.

Von allen die C=O-Gruppe enthaltenden Körpern, treten am leichtesten die Aldehyde mit der Thioglycolsäure in Reaction. Wird die Thioglycolsäure in möglichst wasserfreiem Zustande angewendet, so resultiren in vielen Fällen schon beim Stehen des Gemisches unter allmäliger Wärmeentwicklung und gleichzeitigem Wasseraustritt Verbindungen, in anderen Fällen genügt es, die Reaction durch schwaches Erwärmen, kurzes Einführen von trockenem Salzsäuregas oder Versetzen mit etwas trockenem Chlorzink einzuleiten. Bei Anwendung von wasserhaltiger Thioglycolsäure wird die Reaction je nach dem Wassergehalte entweder verzögert, oder sie tritt gar nicht ein. In allen Fällen gelingt die Vereinigung bei nicht zu grossem Wassergehalte der Thioglycolsäure leicht, entweder durch längeres Einleiten von trockenem Salzsäuregas, wobei starke Erwärmung auftritt, oder durch Versetzen mit geschmolzenem Chlorzink, wobei die Vereinigung unter allmäliger Wärmeentwicklung vor sich geht. Durch die oft plötzlich eintretende starke Erwärmung beim Durchleiten von Salzsäuregas kann es mitunter nicht vermieden werden, dass selbst bei starker Abkühlung des Gemisches tiefergreifende Wasserabspaltungen eintreten, wobei schmierige Massen resultiren, aus welchem Grunde die Behandlung mit Chlorzink ersterem Verfahren vorzuziehen ist.

Die allgemeine Formel für diese Verbindungen ist:



Man bezeichnet sie wohl zweckmässig als Dithioaldehydessigsäuren. Die Verbindung aus Benzaldehyd und Thioglycolsäure ist demnach Dithiobenzaldehydessigsäure oder Dithiobenzylidenessigsäure zu benennen. Die Körper sind starke zweibasische Säuren. Für die Untersuchung am geeignetsten sind die aus Aldehyden der aromatischen Reihe dargestellten Verbindungen, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht gereinigt werden können. Die Dithiobenzaldehydessigsäure krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkt 123—124°.

Die Dithiozimtaldehydessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 145—146° besitzen.

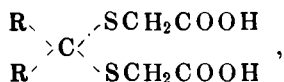
Die Dithioorthoxybenzaldehydessigsäure bildet undeutliche Krystalle, welche bei 151—152° schmelzen.

Die Dithiometanitrobenzaldehydessigsäure krystallisirt aus Wasser in wenig ausgeprägten, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°, während die Paranitroverbindung aus heissem Wasser in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt, welche den Schmelzpunkt 164—165° besitzen.

Ketone und Thioglycolsäure, Dithioketonessigsäuren.

Diese Verbindungen entstehen nur beim Behandeln des Gemisches der Componenten mit trockenem Chlorzink oder trockenem Salzsäuregas. Im ersteren Falle geht die Wasserabspaltung allmähig und ohne bedeutende Wärmeentwicklung vor sich, im letzteren Falle jedoch rascher und unter bedeutender Erwärmung. Bei Benzophenon konnte eine Vereinigung durch Salzsäuregas nicht erzielt werden.

Die allgemeine Formel für diese Klasse von Verbindungen ist:



sie werden im Folgenden als Dithioketonessigsäuren bezeichnet werden. Sie bilden starke zweibasische Säuren. Die der Fettreihe angehörenden Verbindungen sind im Gegensatze zu denen der aromatischen Reihe in Wasser leicht löslich.

Die Dithioacetoneessigsäure krystallisirt aus Chloroform beim Verdunsten in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 133—135°.

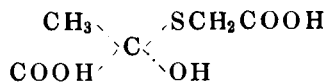
Die Dithioacetophenoneessigsäure krystallisirt aus Aether beim langsamen Verdunsten in grossen, farblosen, büschelförmigen Krystallnadeln. Sie schmilzt bei 138—139°.

Die Dithiobenzophenoneessigsäure, welche nur durch Behandeln des Gemisches mit Chlorzink bei circa 100° erhalten werden konnte, schmilzt bei 163—164° und bildet aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten farblose, undeutliche Krystalle.

Ketonsäuren und Thioglycolsäuren, Dithioketonessigsäuren.

Mischt man Brenztraubensäure mit Thioglycolsäure, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus, welche mit wasserfreiem Aether gewaschen und aus heissem, wasserfreiem Aether umkrystallisirt wurden.

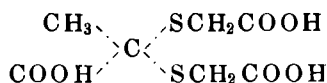
Die so erhaltenen farblosen, wenig ausgeprägten Krystalle besitzen den Schmelzpunkt 109—110° und die Zusammensetzung:



Es liegt mithin ein Additionsproduct vor.

Die Thiobrenztraubensäureessigsäure zerfällt mit Wasser besonders beim Erwärmen wieder in ihre Componenten, sie zeigt somit das allgemeine Verhalten der Additionsproducte von Merkaptanen mit der Brenztraubensäure. Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die auf dem Wasserbade sich verflüssigende Verbindung, geht dieselbe unter Abspaltung von Wasser und Brenztraubensäure in die Dithiobrenztraubensäureessigsäure über, ganz analog der Bildung der α -Dithiophenylpropionsäure aus der α -Thiophenyl- α -oxypropionsäure¹⁾. Leichter lässt sich die Verbindung darstellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch der Componenten, wobei starke Erwärmung auftritt, oder durch Behandeln mit Chlorzink, wobei die Vereinigung allmählig und ohne grosse Wärmeentwicklung vor sich geht.

Die Dithiobrenztraubensäureessigsäure



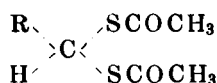
ist eine starke dreibasische Säure, welche in Wasser leicht löslich ist, sie bildet farblose Krystallkrusten vom Schmelzpunkte 159—160°.

Aldehyde und Thiocetsäure, Dithioacetylbenzaldehyde.

Beim Mischen von Benzaldehyd mit Thiocetsäure tritt merkliche Erwärmung ein, das Gemisch bleibt jedoch nach wochenlangem Stehen flüssig. Es scheint, dass hierbei zunächst ein Additionsproduct entsteht, welches jedoch nicht isolirt werden konnte. Leitet man durch das Gemisch trockenes Salzsäuregas, so tritt von neuem Erwärmung ein, nach dem Erkalten erstarrt dasselbe unter Ausscheidung von Krystallen, welche zwischen Filtrirpapier abgepresst und mehrere Mal aus heissem Aether umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute beträgt jedoch im maximum nur 10 pCt. von der Theorie, während bei den vorhin beschriebenen Verbindungen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt wurden, selbst bei Verwendung von Chlorzink erhöht sich die Ausbeute nicht. Es scheint hierbei entweder eine weitergehende Condensation einzutreten, oder es bilden sich Producte aus der Thiocetsäure durch Vereinigung von zwei oder mehreren Mole-

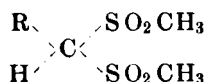
¹⁾ E. Baumann, Diese Berichte XVIII, 264.

kühen unter Wasserabspaltung, weitere Versuche werden hierüber noch angestellt. Die allgemeine Formel für diese Verbindungen aus Aldehyden und Thiacetsäure ist:



Der Dithioacetyl-benzaldehyd bildet, aus heissem Aether krystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°.

Ueber Eigenschaften und allgemeine Reactionen der aufgezählten Reihen von Verbindungen werde ich später ausführlich berichten und möchte hier nur noch Versuche anführen, welche zur Ermittlung der Oxydationsproducte jener Körper angestellt wurden, um wie Escales und Baumann ¹⁾ zu Disulfonen zu gelangen. Es zeigte sich, dass die von mir dargestellten Substanzen gegen Oxydationsmittel ein verschiedenes Verhalten zeigen. In allen Fällen, wo eine glatte Oxydation möglich ist, findet Abspaltung von Kohlensäure statt, wie bei der Oxydation der α -Thiophenylpropionsäure ¹⁾, und es entstehen indifferente Disulfone. Diese Art der Oxydation ist bis jetzt nur bei den Aldehydderivaten unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln gelungen. Die allgemeine Formel für diese Disulfone ist:

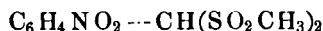


Dieselben bilden sich nur beim Behandeln der Dithioaldehydessigsäuren mit ganz verdünnter Permanganatlösung 1:500—600.

In concentrirter Lösung des Permanganats tritt immer unter Bildung von Schwefelsäure und der Säure des betreffenden Aldehyds eine vollständige Spaltung des Moleküls ein.

Das Dimethylsulfon des Benzylidens $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°.

Das Dimethylsulfon des Metanitrobenzylidens



schmilzt bei 181—182°, die Paraverbindung bei 239—240°.

Freiburg i. B., Laboratorium des Professors Baumann,
den 2. Juli 1886.

¹⁾ Escales und Baumann, Diese Berichte XIX, 1796.