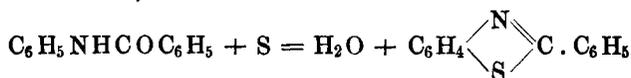


25. S. Gabriel und Ph. Heymann: Ueber eine Darstellung der Anhydrobasen von Amidomercaptanen der Fettreihe.

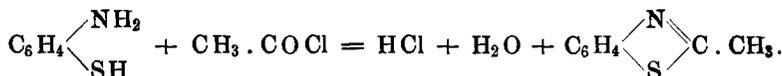
[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXX.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

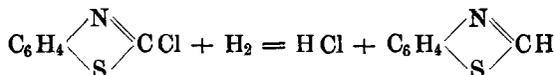
Anhydrobasen aromatischer *o*-Amidomercaptane sind bereits seit einigen Jahren bekannt. A. W. Hofmann erhielt sie zuerst durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit den Säurederivaten aromatischer Amine ¹⁾ z. B.:



und später durch Erhitzen von *o*-Amidomercaptanen mit Säureanhydriden oder -chloriden ²⁾ z. B.:

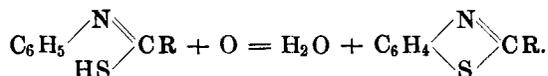


Das einfachste Glied dieser Reihe, das Methenylamidothiophenol wurde von demselben Forscher überdies nach der Gleichung



aus dem sogenannten Chlorphenylsenföhl dargestellt ³⁾, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföhl entsteht.

Später hat P. Jacobson ⁴⁾ die nämlichen Basen durch Oxydation mit Ferricyankalium aus den Thioaniliden u. s. w. bereitet:



Ebenso wie aus den aromatischen *o*-Amidomercaptanen werden sich voraussichtlich aus Amidomercaptanen der Fettreihe die entsprechenden Anhydrobasen darstellen lassen, welche bis jetzt noch unbekannt sind. Von der Reihe der fetten Amidomercaptane selber kennt man erst seit Kurzem zwei Glieder, das Amidoäthylmercaptan ⁵⁾ und das γ -Amidopropylmercaptan ⁶⁾; sie sind noch wenig untersucht und sollen gegenwärtig auf ihre Fähigkeit, Anhydrobasen zu bilden, geprüft werden.

¹⁾ Diese Berichte XII, 2360.

²⁾ Diese Berichte XIII, 18.

³⁾ Diese Berichte XIII, 14.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 1076.

⁵⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1137.

⁶⁾ Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 88.

Es ist uns aber inzwischen gelungen, die gewünschten Basen auf anderem Wege darzustellen und zwar aus Thiamiden und Alkylenhalogeniden. Wir theilen aus der Reihe der bereits angestellten Versuche nur denjenigen mit, welcher am besten durchgeführt worden ist, das ist die Reaction zwischen Thiobenzamid und Aethylenbromid.

Darstellung des Thiobenzamids. Um dieses Thiamid bequem und schnell zu erhalten, wird eine Mischung von 20 g Benzotrinitril, 60 ccm alkoholischem Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und in einer mit Korkpfropfen und Patentverschluss versehenen Seltersflasche 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man nahezu die theoretische Ausbeute an Thiobenzamid. — Das nämliche Verfahren hat sich bei der Bereitung auch anderer Thiamide bewährt, wie demnächst ausführlicher mitgetheilt werden soll.

Einwirkung des Thiobenzamids auf Aethylenbromid.

20 g Thiobenzamid werden mit 200 g Aethylenbromid im Kolben am Lufkühlrohr zu gelindem Sieden erhitzt. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, welche sich aber sehr bald unter Abscheidung pulveriger Massen trübt und gleich darnach heftig Bromwasserstoff auszustossen beginnt. Nach 1—1 $\frac{1}{3}$ Stunden hört die Säureentwicklung fast völlig auf; man lässt nun erkalten, bläst mit Wasserdampf das unveränderte Bromid und andere flüchtige Producte ab. Der Inhalt des Destillationskolbens besteht aus einer Lösung und geringen Mengen harziger resp. pulveriger Massen; letztere werden abfiltrirt; das Filtrat wird mit Alkali übersättigt, worauf sich Oeltröpfchen abscheiden, welche man mit Wasserdampf übertreibt und aus dem Destillat mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt die neue Substanz als schwach gelbliches Oel (circa 7 g) zurück; es löst sich leicht in Säuren, nicht in Basen, riecht chinolinähnlich, siedet unzersetzt bei 275—277^o und besitzt den Analysen zufolge die Formel C₉H₉NS.

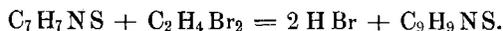
Berechnet für C ₉ H ₉ NS		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66.29	66.09	—	— pCt.
H	5.50	5.70	—	»
N	19.63	—	20.01	»
S	8.58	—	—	8.25 »

Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat, welches aus siedendem Wasser in langen, gelben Nadeln anschießt. Das Chloroplatinat der Base,

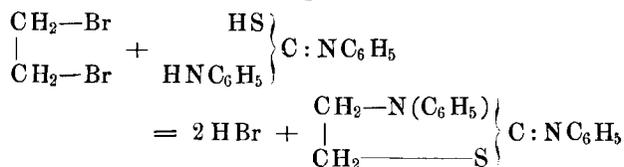
$(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, bildet eine gelbe, krystallinische Fällung, deren Analyse ergab:

26.25, ber. für $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$: 26.39 pCt.

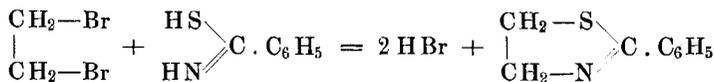
Die Entstehung der Base aus den angewandten Substanzen lässt sich in einfachster Weise wie folgt formuliren:



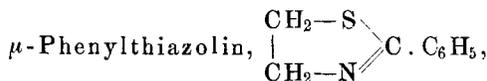
Erwägt man nun, dass nach W. Will¹⁾ das Aethylenbromid auf Thiocarbanilid nach der Gleichung



reagirt, so liegt es nahe, die Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiobenzamid im Sinne der Formeln



aufzufassen, das heisst die neue Base als



anzusprechen.

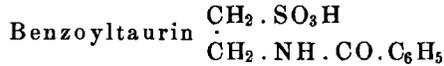
Diese Constitutionsformel wird durch das Verhalten der Substanz bei der Oxydation durchaus bestätigt, wie aus Folgendem erhellt.

Eine Lösung von 1.5 g Base in Salzsäure wird in einem Kolben mit 150 ccm Bromwasser versetzt, wobei die Flüssigkeit sich trübt und ein braunes Oel abscheidet. Erwärmt man nun das Ganze auf dem Wasserbade unter Umschwenken, so verschwindet das Oel allmählich und es bildet sich eine völlig klare, von überschüssigem Brom röthlich gefärbte Lösung, welche nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen dicken, bräunlichen Syrup (A) hinterlässt. Da Letzterer sehr leicht in Wasser löslich und nicht in krystallisirten Zustand überzuführen war, so wurde er nicht analysirt, sondern zur weiteren Zerlegung mit circa 15ccm rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—160° 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten war der flüssige Rohrinhalt mit langen, flachen Nadeln durchsetzt, welche sich als Benzoë-

¹⁾ Diese Berichte XV, 343.

säure erwiesen; das Filtrat von der Benzoësäure lieferte nach dem Eindunsten und Umkrystallisiren der verbliebenen Kruste die charakteristischen Krystalle des Taurins, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Hieraus konnte man schliessen, dass der Syrup (A)



darstellt, dessen Entstehung aus dem Phenylthiazolin keiner Erläuterung bedarf.

Aber nicht bloss an den Spaltungsproducten Taurin und Benzoësäure wurde das Benzoyltaurin erkannt, sondern es gelang auch, ein Silbersalz desselben zu bereiten. Zu dem Ende wurde der Syrup in Wasser gelöst, mit Silbercarbonat abgesättigt, die Lösung abfiltrirt (vom Bromsilber) und eingeengt, worauf beim Erkalten flache, zu Kugeln vereinigte Blättchen anschossen; bei 80° getrocknet enthielten sie

32.12 pCt. Ag; f. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{AgNSO}_4$ ber.: 32.14 pCt. Ag.

Durch den Nachweis von Benzoyltaurin bezw. von Taurin als Spaltungsproduct der oxydirten Base ist erwiesen, dass die zuvor von Brom besetzten Affinitäten des Aethylens in der Base $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ durch Schwefel und Stickstoff abgesättigt sind, wie es die oben angegebene Bildungsgleichung des Phenylthiazolins veranschaulicht.

Die neue Base ist nicht das einzige Product der Wechselwirkung zwischen Thiobenzamid und Aethylenbromid, wie schon die Ausbeute (etwa 30 pCt. der Theorie) verräth. Ueberdies verläuft die Reaction unter veränderten Bedingungen in anderer Weise: steigert man z. B. die Temperatur des Gemisches nicht über 100° , so entsteht nach kurzer Zeit ein Additionsproduct (anscheinend 1 Molekül Bromid auf 2 Moleküle Thiamid enthaltend); dasselbe erleidet durch kochendes Wasser eine eigenthümliche Zersetzung, mit deren Untersuchung wir gegenwärtig beschäftigt sind.