

190. W. Coblenz und S. Gabriel: Zur Kenntniss des Dithio-
äthylamins (Diamidoäthylidisulfids).

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer früheren Notiz¹⁾ ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass bei der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf Brom-äthylphtalimid neben dem Mercaptophtalimid, $C_8H_4O_2:N:CH_2CH_2SH$, das entsprechende Disulfid, $[C_8H_4O_2:N.C_2H_4S.]_2$, auftrate. Die vorangehende Abhandlung lehrt jedoch, dass das Nebenproduct aus Mono-sulfid, $[C_8H_4O_2:N.C_2H_4.]_2S$, besteht.

Das Disulfid lässt sich, wie aus den folgenden Zeilen ersichtlich, mit grosser Leichtigkeit aus der Mercaptoverbindung bereiten.

1. Oxydation des Aethylmercaptophtalimids.

Die alkoholische Lösung (A) des rohen Mercaptophtalimids (siehe die vorangehende Abhandlung S. 1111) wird auf dem Wasserbade mit gepulvertem Jod in kleinen Portionen unter Umschwenken so lange versetzt, bis bleibende Rothgelbfärbung einen Ueberschuss von Jod anzeigt. Schon während des Eintragens des Halogens erfüllt sich die heisse Flüssigkeit mit Krystallblättchen vom Schmelzpunkt $138-139^{\circ}$, deren Menge beim Abkühlen noch etwas zunimmt. Sie werden bereits, wenn die Lösung auf etwa 50° abgekühlt ist, abfiltrirt: aus dem Filtrat setzen sich nämlich während des völligen Erhaltens Krystalle ab, welche zwischen $100-110^{\circ}$ resp. bis 120° schmelzen, den Analysen zufolge ein Gemisch von Mono- und Disulfid bilden und selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren keine scharfen Schmelzpunkte aufwiesen.

Die Krystalle vom Schmelzpunkt $138-139^{\circ}$ sind

Diphtalimidoäthylidisulfid,



	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2O_4$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	58.25	59.54	57.65	57.94	—	—	pCt.
H	3.88	4.48	4.11	3.98	—	—	»
N	6.80	—	—	—	6.98	—	»
S	15.53	—	—	—	—	15.61	»

Das Disulfid löst sich schwierig selbst in heissem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig auf.

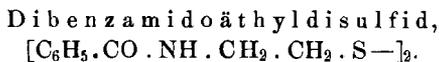
Das Disulfid lässt sich auch in der Weise darstellen, dass man die heisse alkoholische Lösung der Mercaptoverbindung mit Eisen-

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1138.

chlorid so lange versetzt, bis in einer Probe der Flüssigkeit ein Ueberschuss des Eisenoxydsalzes durch Rhodankalium nachgewiesen werden kann.

Zur Abspaltung der Phtalsäure erhitzt man das Disulfid (9 g) mit rauchender Salzsäure (36 ccm) im Rohr 2—3 Stunden lang auf 190—200°. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wird mit kaltem Wasser etwas verdünnt und filtrirt; das farblose Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwach bräunliche Krystallkruste (5 g). Aus einer Lösung derselben in etwa 95procentigem siedendem Alkohol krystallisirt salzsaures Diamidoäthylsulfid (Dithioäthylamin) $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$ vom Schmelzpunkt 203°, welches Hr. Coblentz inzwischen auch auf einem anderen, minder bequemen Wege¹⁾ dargestellt hat.

Wenn man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates (1 Mol.) mit verdünntem Natriumhydrat (2 Mol.) und dann mit Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt, tüchtig durchschüttelt, darauf nöchmal Natriumhydrat (etwa 2.5 Mol.) hinzugeibt und von Neuem heftig schüttelt, so schwimmt in der Flüssigkeit eine farblose, zähe Masse, welche sehr bald erhärtet und aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Die Substanz ist



Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 60.00	60.43	—	— pCt.
H 5.56	5.96	—	— »
N 7.78	—	7.81	— »
S 17.78	—	—	17.80 »

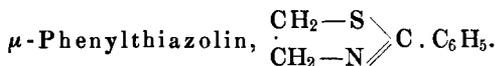
2. Verhalten der Benzoylverbindung gegen Phosphorpentachlorid.

Ein Gemisch von feingepulvertem Dibenzamidoäthylsulfid und Fünffach-chlorphosphor im Molecularverhältniss 1 : 2 (z. B. 3.6 : 4.2 g) verflüssigt sich, wenn man es im Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, unter Aufschäumen und Bildung eines hellgelben Syrups.

Nachdem man das Ganze noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf 100° erhitzt hat, lässt man erkalten, worauf der Syrup zu einer Krystallmasse erstarrt; man löst sie in einer kleinen Menge trockenen Chloroforms, giesst schnell von geringen Mengen unveränderten Pentachlorids ab und fügt trockenes Benzol bis zur Trübung hinzu, worauf sich beim Reiben farblose Kryställchen absetzen. Das Ganze bleibt 2 Stunden im Exsiccator stehen, dann filtrirt man schnell ab und bringt die mit Benzol abgewaschenen Krystalle (etwa 2g) schnell auf Thon über Schwefelsäure.

¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Mittheilung des genannten Herrn.

Sie werden an der Luft sofort feucht und klümperig, erstarren aber dann wieder zu einer harten Krystallmasse. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser; diese Lösung giebt mit Natronlauge ein Oel, welches mit Dampf abgeblasen werden kann und durch Analyse und an seinen Eigenschaften als



Ber für C ₉ H ₉ NS		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	66.29	65.91	—	—	—	pCt.
H	5.50	5.97	—	—	—	›
N	8.58	—	8.74	8.65	—	›
S	19.63	—	—	—	19.98	›

erkannt worden ist. Die Base ist also identisch mit der von Gabriel und Heymann ¹⁾ aus Aethylenbromid und Thiobenzamid dargestellten Verbindung.

Das Pikrat der Base, C₉H₉NS · C₆H₃N₃O₇,

Ber. für C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₇ S		Gefunden
N	14.29	14.22 pCt.

stellt lange gelbe Nadeln dar, ist schwer löslich und schmilzt bei 171 — 172°.

Die zuvor erwähnten hygroskopischen Krystalle gaben bei den Analysen, welche Hr. W. Michels ausgeführt hat, die folgenden Werthe:

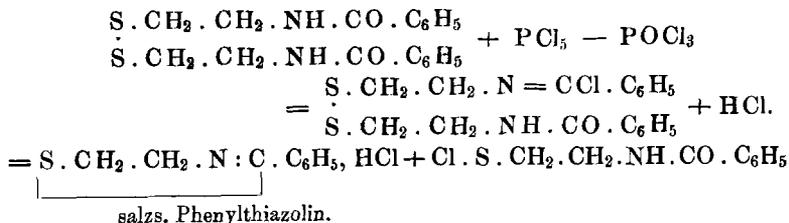
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für (C ₉ H ₉ NS) ₂ ·3HCl
C	48.21	—	—	49.60 pCt.
H	5.26	—	—	4.82 ›
N	—	6.33	—	6.42 ›
S	—	—	15.85	14.70 ›
Cl	—	—	21.91	24.46 ›

Die Zahlen stimmen mit einiger Annäherung auf die berechneten Werthe, welchen eine Verbindung von 3 Mol. Phenylthiazolin mit 3 Mol. Chlorwasserstoff zu Grunde liegt; die beobachteten Abweichungen lassen sich vielleicht durch die grosse Hygroskopicität des Salzes erklären.

Der Vorgang bei der Umwandlung des Benzoylkörpers in Phenylthiazolin ist noch nicht völlig aufgeklärt; nur soviel lässt sich aus den vorangehenden Beobachtungen schliessen, dass nur die eine Hälfte des Dibenzamidoäthylsulfids zur Bildung der Thiazolinbase ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 158.

braucht wird. Das Gewicht des hygroskopischen Chlorhydrates beträgt nämlich etwa 2 g, während es etwa 4.4 g betragen müsste, wenn beide Hälften des Benzoylkörpers Material für das Thiazolin geliefert hätten. Vielleicht vollzieht sich zunächst folgende Reaction:



Das Schicksal des letzten hypothetischen Gliedes der Gleichung unter dem Einflusse des zweiten Moleküls Phosphorpentachlorid ist noch zu ermitteln; wahrscheinlich findet Abspaltung von Schwefel statt, wofür folgende Beobachtung spricht. Als das syrpförmige Reactionsproduct (s. oben) zur Abreibung des Phosphoroxychlorides auf 120—130° erhitzt wurde, gingen ins Destillat Schwefelverbindungen über; denn als das Destillat mit Wasser zersetzt und mit Bromwasser oxydirt worden war, liess sich Schwefelsäure nachweisen.

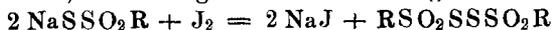
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

191. Robert Otto und Julius Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. April.)

In einem höchst interessanten und inhaltreichen Aufsätze, welcher: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels bezeichnet worden ist, hat C. W. Blomstrand im Jahre 1870 eine ganz kurze Mittheilung über das Verhalten der Toluolthiosulfonsäure gegen Jod gemacht¹⁾. Er versetzte das Alkalisalz dieser Säure in alkoholischer Lösung mit Jod, indem er gemäss der Gleichung:



eine Tetrathionverbindung erwartete. Die Analyse des aus Chloroformlösung mit Aether gefällten Productes (weisse Zwillingkryställchen)

¹⁾ Der Aufsatz ist als vorläufige Mittheilung in diesen Berichten III, 957 erschienen.