

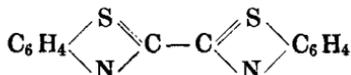
277. Wilhelm Lang: Ueber Oxalylorthoamidophenylmercaptan nnd Oxalylorthoamido- α -naphthylmercaptan.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Wird ein Gemenge von Anilin, Glycerin und Schwefel am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so findet eine äusserst lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Nach 50 bis 60 Stunden hat dieselbe fast ganz aufgehört, und die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem dunkelbraunen Harzkuchen. Aus demselben destillirt bei sehr hoher Temperatur (weit über 300°) unter Zurückbleiben einer schwammig aufgeblasenen Kohle ein gelbes Oel, das sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ein Theil der Substanz sublimirt dabei in dem kühleren Theile des Fractionskolbens in langen gelben Nadeln an.

Die gesammte Krystallmasse wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in concentrirter Schwefelsäure, die sie mit eigenthümlich grün-gelber Farbe und sehr leicht löst, aufgenommen und durch Glaswolle filtrirt. Beim Eingiessen in Wasser fällt eine flockige graulichweisse Substanz aus, die aus siedendem Xylol in glänzenden hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Substanz schmilzt bei etwa 304°, destillirt und sublimirt unter theilweiser Zersetzung und ist in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus siedendem Toluol, in dem es sich ebenfalls nur sehr schwer löst, scheidet sie sich in fast farblosen Nadelchen aus. Bedeutend besser löst sie sich in siedendem Anilin und Xylol, behält aber auch bei öfterem Umkrystallisiren aus letzterem ihre hellgelbe Farbe. Die Substanz wird, wie von concentrirter Schwefelsäure, so auch von rauchender Salzsäure und concentrirter Salpetersäure leicht aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder flockig und unverändert gefällt, ist also als sehr schwache Base anzusehen.

Eigenschaften, Lösungsverhältnisse und Schmelzpunkt, sowie die ausgeführten Schwefel- und Stickstoffbestimmungen der Substanz liessen es als fast zweifellos erscheinen, dass dieselbe identisch sei mit dem von A. W. Hoffmann¹⁾ aus Acetanilid und Schwefel dargestellten Oxalylorthoamidophenylmercaptan:



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
S	23.88	23.84	23.84	—	— pCt.
N	10.45	—	—	10.39	10.52 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1226.

Behufs sicherer Identificirung wurde eine Probe des Körpers mit Aetzkali geschmolzen. Das nach der Neutralisation mit Salzsäure abgeschiedene Mercaptan ging bei 230° (Siedepunkt des Orthoamidophenylmercaptans) über. Die Temperatur stieg allerdings bald über 260°, was jedenfalls von theilweiser Oxydation des Mercaptans zu Disulfid herrührte.

Durch ganz analoges Verfahren wurde aus α -Naphtylamin, Glycerin und Schwefel das ebenfalls von A. W. Hofmann²⁾ aus Acetyl- α -naphtylamin und Schwefel dargestellte Oxalylorthoamido- α -naphtylmercaptan erhalten, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig rother Farbe und braunrother Fluorescenz löst und ebenfalls aus Xylol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt liegt noch viel höher als der der erstbeschriebenen Verbindung.

Da die Ausbeute bei der hier beschriebenen Bildungsweise viel geringer ist als bei der Hofmann'schen Methode, so wird die Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

Noch möge jedoch erwähnt werden, dass das Oxalylorthoamidophenylmercaptan auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Aethyl-anilin bei 200 bis 300° erhalten wurde und aus der Reactionsmasse ganz in derselben Weise, wie oben angegeben isolirt werden kann.

Die Reaction bei den angeführten neuen Bildungsweisen ist keineswegs eine glatte, denn sie findet unter theilweiser Zertrümmerung eines der reagirenden Moleküle statt, was eine hohe Reactionstemperatur bedingt. Da bei einer solchen nur die stabilsten Atomcomplexe sich bilden resp. erhalten bleiben können, so erklärt sich die Bildung dieser complicirten Moleküle unter so verschiedenartigen Voraussetzungen (bei der Hofmann'schen Darstellungsweise ist es die Acetylgruppe, hier das Glycerinmolekül resp. die Aethylgruppe, die den Kohlenstoff des Thiazolrings liefern) durch die so grosse Beständigkeit derselben bei hoher Temperatur.

²⁾ Diese Berichte XX, 1800.
