

128. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz:
Ueber Thiamine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]
(Eingegangen am 25. März.)

Vor zwei Jahren haben wir¹⁾ eine Reihe von Versuchen begonnen, deren Endzweck war, zu Substitutionsderivaten des Hydrothiamins (NH_2SH) zu gelangen durch die Einwirkung einerseits von Mercaptiden, RSMe , auf Chlor- und Bromamide, Hal. NR, und andererseits von Schwefelchloriden, $\text{R}'\text{S} \cdot \text{Hal}$, auf Amine oder Metallamine, Me-NR . Die erste Reaction haben wir zuerst mit den entsprechenden, leichter zugänglichen Alkoholaten, ROME , untersucht und haben gefunden²⁾, dass während merklich ein Austausch des Broms in Bromamiden gegen die Oxyalkylgruppe stattfindet, dieses jedesmal nach einer vorhergehenden sogenannten »Beckmann'schen« Umlagerung des Bromamids geschieht, so dass nicht Hydroxylaminderivate, sondern Urethane erhalten werden. Versuche, die auf unsere Veranlassung von den HHrn. Folin und Swartz in diesem Laboratorium ausgeführt worden sind, um durch Einführung stark negativer oder positiver Gruppen in die Bromamide oder durch Anwendung höherer Alkohole die Umlagerung zu verhindern, haben zwar ergeben, dass dadurch die Umlagerung merklich erleichtert oder erschwert wird, sie haben aber doch immer zu Umlagerungsproducten geführt. Die betreffenden Versuche werden nächstens von den genannten Herren ausführlich veröffentlicht werden. Unter diesen Umständen hat der Versuch mit den Mercaptanen wenig Aussicht auf Erfolg und wir haben ihn vorläufig nicht unternommen, sondern uns zu der zweiten Reihe der Versuche gewendet, nämlich der Einwirkung von Schwefelchloriden auf Amine. Die Arbeit von Michaelis und Luxembourg in dem letztangelangten Hefte (2) dieser Berichte³⁾ über die Einwirkung von Einfachschwefelchlorid auf Amine veranlasst uns, schon jetzt über unsere Resultate bei der Verwendung von Schwefeldichlorid zu berichten. Es ist uns gelungen, das einfachste, bis jetzt beschriebene Thiamin, das Tetraäthylthiodiamin, $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, darzustellen.

Zu 25 g Diäthylamin (4 Mol.), gelöst in 500 ccm trockenem Ligroïn (Sdp. 40—60°) und stark abgekühlt, wurde tropfenweise 8.82 g Schwefeldichlorid (1 Mol.) in 100 g Ligroïn gegeben. Die vom weissen Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad von Ligroïn befreit und das zurückbleibende hellbraune Oel der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Hauptmenge siedete nach zweimaliger Fractionirung zwischen 85 und 88° bei 19 mm Druck.

¹⁾ American Chem. Journ. 15, 215.

²⁾ American Chem. Journ. 15, 504, und 16, 370.

³⁾ Diese Berichte 28, 165.

Zur Analyse wurde noch einmal fractionirt und die Hauptfraction (Sdp. 87—87,5° bei 19 mm) analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{SN}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$.

Procente: C 54.55, H 11.36, N 15.91, S 18.18.

Gef. » » 54.23, » 11.47, » 16.00, » 18.30.

Der Körper hat die Zusammensetzung von Tetraäthylthiodiamin, $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Von einigen Chemikern¹⁾ ist aber die Frage erhoben worden, ob Zweifachchlorschwefel ein einfacher Körper oder eine Lösung von Chlor in Einfachchlorschwefel ist ($\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$). Ein Mittel, das zur Entscheidung dieser Frage dahin, dass der Körper SCl_2 ist²⁾, viel beigetragen hat, nämlich die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, scheint nicht einwurfsfrei zu sein, da offenbar $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ dieselbe Erniedrigung bringen müsste wie 2SCl_2 . Ebenso könnte ein Körper S_2Cl_4 bei der bekannten leichten Dissociationsfähigkeit des Zweifachchlorschwefels möglicherweise in der betreffenden Lösung in $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ dissociirt sein und müsste dann ebenfalls die gleiche Gefrierpunktserniedrigung ergeben. Wir haben daher das Moleculargewicht unseres Amins in Benzollösung durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Ber. für $\text{SN}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$.

Mol.-Gew.: 176.

Gef. » » 176.3, 171.3, 174.0.

Der Körper hat also die einfache Zusammensetzung $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und seine Entstehung bestätigt, dass Zweifachchlorschwefel in der That ein einfacher Körper, SCl_2 , ist.



Das Tetraäthylthiodiamin ist ein kaum gelblich gefärbtes, leichtflüssiges Oel von nicht unangenehmem Geruch. Der Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, färbt es sich dunkler gelb und erhält einen unangenehmen Geruch. Im Vacuum siedet es ohne Zersetzung, bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich etwas und siedet gegen 190°. Es ist leichter wie Wasser und wird nur sehr langsam davon angegriffen; starke Säuren zersetzen es sofort unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd; Kalilauge zersetzt es nicht viel leichter als Wasser.

Das Tetraäthylthiodiamin ist ein Diamid der symmetrischen Unterschwefligensäure, $\text{S}(\text{OH})_2$. Andere Diamine (Dipropyl-, Diisobutyl-, Diamylamin) wirken ebenso auf Schwefeldichlorid.

Die Untersuchung der Einwirkung von Schwefeldichlorid auf secundäre und primäre Amine und auf Ammoniak wird fortgesetzt.

¹⁾ z. B. Isambert, Compt. rend. 86, 664.

²⁾ Costa, Zeitschr. f. physikal. Chem. 6, 286; Dammer, Handb. I, 661.