

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass Versuche, ein Quecksilberacetophenon, $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$, oder einen Quecksilberbenzoësäureester, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, zu erhalten, resultatlos verliefen.

Rostock, März 1895.

133. A. Herre: Ueber die Thionylverbindungen einiger aromatischer Amidosäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Michaelis und Siebert¹⁾ haben früher gezeigt, dass Thionylchlorid mit der freien Amidobenzoësäure keine Thionylverbindung zu bilden vermag, sondern wasserentziehend wirkt, dass dagegen mit dem Amidobenzoësäureester ein wohlcharakterisirtes Thionylamin entsteht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich nun untersucht, ob dies Verhalten auch für andere Amidosäuren und Amidosäureester zutrifft und zu diesem Zweck die Einwirkung von Thionylchlorid auf verschiedene Amidosäuren und deren Ester studirt. Es ergab sich, dass sowohl die Ester ungesättigter als auch durch Nitrogruppen substituirt aromatischer Säuren Thionylverbindungen zu bilden vermögen, dass aber der Eintritt von Hydroxyl in den Säureester die Bildung der Thionylverbindung verhindert. So gelang es leicht, die Thionylamine des *p*-Amidozimmtsäureesters, des Nitroamidobenzoësäureesters, sowie des Amidotoluylsäureesters zu erhalten, dagegen bildete der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung, wohl aber der Amidoanissäureester. Thionylchlorid und *o*-Amidozimmtsäureester lieferten, wie vorauszusehen, Carbostyryl.

1. Thionylchlorid und *p*-Amidozimmtsäureester.

Die *p*-Amidozimmtsäure wurde nach der Methode von Gabriel²⁾ durch Reduction der Nitrosäure mit Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Die Fällung der Säure geschieht am besten mit Essigsäure. Die erhaltene, bei 176° schmelzende Säure wurde in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Esters in langen büschelförmig zusammengeordneten Nadeln ab. Durch Einengen kann man noch grössere Mengen des Salzes gewinnen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 247.

²⁾ Diese Berichte 15, 2299.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2 \text{HClC}_6\text{H}_7 \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO O}_2\text{H}_5$.

Procente: A 15.60.

Gef. » » 15.34.

Zur Darstellung des freien Esters wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und etwas Natriumacetat hinzugefügt. Es schied sich der Ester als dunkles Oel ab, das beim Schütteln zu Krystalldrusen erstarrte. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.45, » 7.01, » 7.38.

Der *p*-Amidozimmtsäureester bildet gelbe Nadeln und Prismen, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68—69°. 20 g reines, vollständig trocknes *p*-Amidozimmtsäureäthylesterchlorhydrat wurden mit der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols übergossen, 10.5 g d. h. die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erwärmt, als noch Salzsäuregas entwich, wozu ungefähr 20 Stunden nöthig waren. Die erkaltete Lösung wurde filtrirt und vom Filtrat das Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade im Vacuum entfernt, wobei ein dunkles, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel von stechendem Geruch hinterblieb. Beim Erwärmen mit Natronlauge trat Zersetzung ein unter Abscheidung des freien Esters; beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich Schwefeldioxyd. Es lag offenbar ein Thionylkörper vor.

Die Reinigung desselben gelingt entweder durch Destillation unter vermindertem Druck, oder durch Behandeln mit viel unter 45° siedenden Petroläthers am Rückflusskühler. Die gelbe Lösung wird filtrirt und im Vacuumexsiccator neben Paraffin der Petroläther verdunstet. Die Thionylverbindung hinterbleibt dann in schönen, oft sehr langen, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{OS} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Procente: N 5.91, S 13.50.

Gef. » » 6.05, » 13.70.

Der Thionyl-*p*-Amidozimmtsäureäthylester bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 95° schmelzen und unter einem Druck von 90—100 mm bei 235—240° als gelbes Oel übergehen, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die Krystalle besitzen einen aromatischen, zugleich aber stechenden Geruch und werden von kaltem Wasser nach einiger Zeit als Thionaminsalz des Amidoesters gelöst, von heissem Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure rasch zersetzt.

2. Thionylchlorid und *o*-Amidozimmtsäureester.

Der *o*-Amidozimmtsäureester wurde wie bei der *p*-Verbindung angegeben dargestellt und zeigte den von Friedländer und Wein-

berg¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 77—78°. 15 g desselben wurden in 100 g wasserfreiem Benzol gelöst, 9 g Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, wobei das anfangs ausgeschiedene salzsaure Salz unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure und Schwefeldioxyd wieder in Lösung ging. Nach beendeter Reaction hinterblieb beim Abdestilliren des Benzols ein schwefelfreier Körper, der in gelben Prismen vom Schmp. 199° krystallisirte und alle Eigenschaften des Carbostyrils zeigte. Ebenso wie durch Salzsäure wird also auch durch Thionylchlorid dem *o*-Amidozimmtsäureester Alkohol entzogen, indem sein Lactim, das Carbostyryl entsteht.

3. Thionylchlorid und *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoessäure-äthylester.

Der aus der *m*-Dinitrobenzoessäure (1. 3. 5) vermittelt Alkohol und Salzsäure dargestellte Ester hatte den von Hübner²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 94°. Um denselben in den Nitroamidobenzoessäureester überzuführen wurde zu der heissen alkoholischen Lösung des Esters concentrirte Ammoniaklösung gesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus der dunkelrothen Lösung fällt alsdann der Amidoester durch Wasser aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoessäureäthylester schöne goldgelbe Nadeln vom Schmp. 155°.

15 g dieses Esters wurden in 150 g Benzol gelöst, 8 g Thionylchlorid hinzugefügt, wobei eine Abscheidung von salzsaurem Salz nicht stattfindet, und 2—3 Stunden lang, bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das tief dunkelrothe Filtrat hinterlässt beim Abdestilliren des Benzols ein dunkel gefärbtes Oel, das sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt und zur Reinigung am besten mit ganz niedrig siedendem Petroläther ausgezogen wird. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein klares gelbes Oel, das rasch zu einer gelben Krystallmasse erstarrt und alle Eigenschaften einer Thionylverbindung zeigt.

Analyse: Ber. Proc.: S 12.50.

Gef. » » 12.22.

Der Thionyl-*m*-nitro-*m*-amidobenzoessäureäthylester bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 48—49° schmelzen und in Benzol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich sind. An der Luft oder durch Wasser werden sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1422.

²⁾ Ann. d. Chem. 222, 81.

4. Thionylchlorid und *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoësäuremethyl ester.

Der aus Dinitrobenzoësäure, Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Dinitrobenzoësäuremethyl ester bildet grosse farblose Prismen und Blättchen, welche bei 112° schmelzen. In kaltem Alkohol löst er sich schwer, leicht in heissem; in heissem Wasser ist er ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in langen seidenglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$.

Proc.: N 12.39.

Gef. » » 12.21.

Die Reduction des Methyl esters wurde in ganz derselben Weise wie die des Aethyl esters, durch Schwefelammonium bewirkt und der Ester aus der Lösung durch Wasser gefällt. Diese Fällung aus alkoholischer Lösung mehrere Male wiederholt, ergibt den Ester vollständig rein. In Form dicker Prismen, welche bei 160° schmelzen, erhält man ihn durch Krystallisation aus möglichst wenig heissem Alkohol. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, ebenso in Aether, etwas schwerer in Benzol. In heissem Wasser löst sich der Ester wenig und krystallisirt daraus in langen gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\left\langle \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.17.

Die Thionylverbindung des Esters wurde unter Anwendung von 10 g desselben, 80 g Benzol und 6 g Thionylchlorid, wie beim Aethyl ester angegeben, erhalten. Das erst erhaltene Oel erstarrt rasch krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus ganz niedrig siedendem Petroläther gereinigt.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\left\langle \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{SO} \end{array} \right.$.

Procente: S 13.22.

Gef. » » 13.01.

Der Thionyl-*m*-nitro-*m*-amidobenzoësäuremethyl ester bildet kleine, gelbe, zu Drusen verwachsene Krystalle, welche bei 55—56° schmelzen und sich ganz ähnlich wie die betreffende Aethylverbindung verhalten.

5. Thionylchlorid und *p*-Amidotoluylsäure ester.

Die *p*-Nitrotoluylsäure wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kreuzler ¹⁾ durch Oxydation von *as*-*m*-Nitroxylol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 211°. Der Aethyl ester ist ebenfalls schon von Beilstein ²⁾ in bekannter Weise mittelst Alkohol und Salzsäure erhalten und bildete centimeterlange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 144, 168.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 174.

Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure erhielt Beilstein ¹⁾ nur salzsaure Amidotoluylsäure. Sehr leicht erhält man den Amidoester durch Reduction vermittelt alkoholischen Schwefelammoniums, wie oben angegeben. Derselbe ergab bei der Analyse, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war:

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$.

Proc.: C 67.04, H 7.65, N 7.77.

Gef. » » 66.95, » 7.59, » 7.83.

Der *p*-Amidotoluylsäureäthylester bildet, aus wenig verdünntem heissem Alkohol krystallisirt, feine Nadelchen; aus Aether erhält man ihn bei ganz langsamem Verdunsten in langen farblosen Nadeln. In heissem Wasser ist er etwas löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Mit Säuren bildet er Salze; das Chlorhydrat wird z. B. erhalten, wenn man in die concentrirte alkoholische Lösung des Esters Salzsäuregas leitet. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, schwer dagegen in concentrirter Salzsäure.

Die aus 10 g des Esters, 80 g Benzol und 7 g Thionylchlorid durch längeres Erhitzen erhaltene Thionylverbindung wird durch Lösen in niedrig siedendem Petroläther gereinigt und bildet ein erst beim Abkühlen erstarrendes gelbes Oel. Die in einer Kältemischung abgetrennten Krystalle wurden auf einer kalten Thonplatte vollständig von der Mutterlauge befreit und so ganz rein erhalten:

Analyse: Ber. für $\text{SON}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$.

Procente: S 14.23.

Gef. » » 14.11.

Der Thionylamidotoluylsäureäthylester bildet gelbe, bei 14–15° schmelzende Krystalle, ist also bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Von kaltem Wasser wird er allmählich, von heissem rasch unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

In entsprechender Weise lässt sich auch der Thionylamidotoluylsäuremethylester erhalten.

Der (noch nicht bekannte) Nitrotoluylsäuremethylester wird in bekannter Weise aus Nitrotoluylsäure, Methylalkohol und Salzsäure erhalten und bildet aus Alkohol umkrystallisirt Nadeln, welche bei 72° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.18.

Gef. » » 8.59.

Der Ester ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; auch in heissem Wasser ist er etwas löslich und krystallisirt daraus in sehr langen Nadeln. In Aether und Benzol löst er sich leicht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 144, 180.

Der Amidoester wurde aus der Nitroverbindung in ganz analoger Weise, wie der entsprechende Aethylester dargestellt. Beim Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff behandelten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung fällt nur wenig vom Ester aus; die Hauptmenge desselben wird erst beim Eindampfen dieser Lösung gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.

Gef. » » 7.05.

Der Amidotoluylsäuremethylester, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$, bildet aus Alkohol umkrystallisirt, in dem er etwas schwerer als der entsprechende Aethylester löslich ist, kleine weisse Prismen, die bei 115° schmelzen.

Die daraus erhaltene Thionylverbindung krystallisirt aus Petroläther in gelben Blättchen, die die allgemeinen Eigenschaften eines Thionylamins zeigen:

Analyse: Ber. Procente: S 15.16.

Gef. » » 14.85.

Der Thionyl-*p*-Amidotoluylsäuremethylester, $\text{N}:\text{SOC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ schmilzt bei 94° und ist in Benzol, Aether, Petroläther leicht löslich.

6. Thionylchlorid und *m*-Amidosalicylsäureester.

Die zu den nachfolgenden Versuchen erforderliche *m*-Nitrosalicylsäure von der Stellung $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CO}_2\text{H}})(\overset{2}{\text{OH}})(\overset{5}{\text{NO}_2})$ wurde nach den Angaben von Hübner¹⁾ durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig erhalten und schmolz bei 228° .

Hübner stellte den Aethylester der Säure durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100° dar. Ich erhielt ihn bequemer, wie die vorher beschriebenen Nitroester, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, wobei allerdings das Einleiten der Salzsäure längere Zeit fortgesetzt werden muss.

Der Ester schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 96° , während Hübner den Schmp. $92-93^\circ$ angiebt. Er bildet zolllange, farblose Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.78.

Die Reduction des Esters mit Schwefelammonium gelang nicht, ebenso wie sich auch die freie Nitrosäure nach Schmitt²⁾ in dieser Weise nicht reduciren lässt.

Dagegen führte die Einwirkung von Eisen und Salzsäure leicht zum Ziel. Die durch Schwefelwasserstoff vom Eisen befreite Lösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 7.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 321.

lieferte beim Eindampfen lange glänzende Nadeln des salzsauren Salzes des Amidoesters.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.25.
Gef. » » 16.13.

Der freie Ester fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Natriumacetat oder Natriumcarbonat als dunkel gefärbter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen bildet, die sich an der Luft jedoch leicht dunkel färben.

Analyse: Ber. Procente: N 7.73.
Gef. » » 7.90.

Der Schmelzpunkt des *m*-Amidosalicylsäureesters liegt bei 145°. Er verhält sich ganz so wie das entsprechende Amidophenol; in Sodalösung ist er unlöslich, leicht löslich in Alkalien und ausserdem in Alkohol, Aether, Benzol.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das salzsaure Salz sowohl wie auf den freien Amidoester bei Gegenwart von Benzol, ganz wie bei den vorher beschriebenen Estern angegeben, wurde stets ein rothbraunes amorphes, schwefelhaltiges Pulver gebildet, das nicht krystallisirt zu erhalten war und mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt keine Entwicklung von Schwefeldioxyd ergab, also kein Thionylamin sein konnte.

Der Amidosalicylsäureester verhielt sich also gegen Thionylchlorid ganz wie Amidophenol¹⁾; der Eintritt der Hydroxylgruppe verhinderte die Bildung eines Thionylamins.

7. Thionylchlorid und *m*-Amidoanissäureester.

Die *m*-Nitroanissäure, welche ich zur Darstellung des Amidoanissäureesters nöthig hatte, wurde nach den Angaben von Cahours²⁾ und Salkowski³⁾ durch Eintropfen von Anisöl in erwärmte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 am Rückflusskühler erhalten. Nach dem Eintropfen des Oeles wurde noch kurze Zeit zum Sieden erwärmt und dann die Nitrosäure mit Wasser abgeschieden. Zur Reinigung wurde das Ammoniumsalz dargestellt, dieses umkrystallisirt und daraus mit Salzsäure die freie Nitroanissäure vom Schmp. 187° gefällt.

Der Nitroanissäureäthylester wurde, wie schon mehrfach beschrieben, unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure erhalten. Den Angaben von Cahours entsprechend, schmolz er bei 100° und bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, dicke gelbe Nadeln oder Tafeln.

Aus dem Nitroester wurde der entsprechende Amidoester erhalten durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium. Er wurde jedoch nicht, wie Cahours beschreibt, durch Eindampfen der Lösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 243.

²⁾ Ann. d. Chem. 41, 71.

³⁾ Ann. d. Chem. 163, 6.

isolirt, sondern einfacher durch Verdünnen mit Wasser. Es scheidet sich dann der *m*-Amidoanissäureäthylester als Oel ab, das nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu farblosen Krystallen erstarrt, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 7.18.
Gef. » » 7.42.

15 g Amidoanissäureester wurden in 75 g Benzol gelöst und 9 g Thionylchlorid hinzugesetzt. Schon in der Kälte trat Reaction ein, unter Abscheidung des salzsauren Salzes und Entweichen von Salzsäuregas. Beim Erwärmen löste sich das Salz allmählich wieder auf. Nach Beendigung der Reaction wurde das Benzol abdestillirt, wobei ein dunkles Oel zurückblieb, das sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liess. Bei 40—50 mm Druck gingen zwischen 220—230° wohl einige Tropfen über, jedoch trat zu gleicher Zeit Zersetzung ein, unter vollständiger Verkohlung. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das erhaltene Oel in Petroläther gelöst, filtrirt und das Filtrat schnell im Vacuumexsiccator neben Paraffin verdunstet. Es wurden kleine gelbe Krystalle erhalten, welche die allgemeinen Thionylreactionen zeigten. Auch die Analyse ergab, dass eine Thionylverbindung entstanden war:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(\overset{1}{CO}C_2H_5)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{5}{N}:SO)$.
Procente: S 13.27, N 5.81.
Gef. » » 13.02, » 6.01.

Der Thionyl-*m*-Amidoanissäureester bildet kleine gelbe Prismen, die bei 45° schmelzen und sich mit Wasser erst beim Kochen in den freien Ester und Schwefeldioxyd zersetzen.

Während also der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung bildet, ist eine solche vom Amidoanissäureester leicht zu erhalten. Derselbe verhält sich demnach ganz analog dem Anisidin und Phenetidid.

Rostock, im März 1895.

134. Frz. Düring: Ueber die Einwirkung von Thionylanilin auf die drei isomeren Xylendiamine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Während sich die aromatischen Amine im Allgemeinen mit Thionylchlorid glatt unter Bildung von Thionylaminen umsetzen, zeigt hiervon das Benzylamin ein ganz abweichendes Verhalten, indem dasselbe nach den Untersuchungen von Michaelis und Storbeck¹⁾ mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 197; Michaelis und Schröter diese Berichte 26, 2163.