

Gleichzeitig wurden bei der Reduction von Hexamethylenjodid ($C_6H_{11}J$) mit Jodwasserstoff bei erhöhter Temperatur hochsiedende Condensationsproducte von Hexamethylen erhalten. Eine vorläufige Bestimmung des spec. Gewichtes der zwischen 200—340° siedenden Antheile ergab $d_{(20)^\circ} = 0.8813$. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd zu der allgemeinen empirischen Formel $C_{6n}H_{10n+2}$ stimmen. Der Geruch und die Consistenz dieser Antheile erinnern lebhaft an die hochsiedenden Fractionen von Naphta. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Moskau, April, Universitäts-Laboratorium.

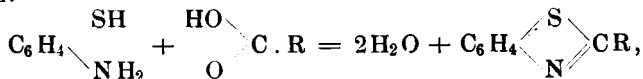
211. S. Gabriel und Theodor Posner:

Ueber einige Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylrhodanids.

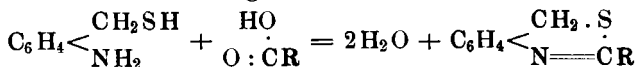
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Während das Benzothiazol (Methenylamidomercaptan) und seine Homologen sich bequem aus dem *o*-Amidophenylmercaptan gewinnen lassen:



hat man den analogen Weg zur Darstellung der Phenpenthiazole¹⁾, welcher durch die Gleichung



ausgedrückt wird, noch nicht beschreiten können, weil das *o*-Amidobenzylmercaptan noch unbekannt war.

Wir haben die gesuchte Verbindung aus dem *o*-Nitrobenzylrhodanid hergestellt, theilen das Verfahren im Folgenden mit und knüpfen daran einige andere Beobachtungen, welche wir bei der Bearbeitung des genannten Rhodanids gemacht haben.

I. *o*-Nitrobenzylrhodanid und Schwefelammonium.

Das genannte Rhodanid wird durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung, wie bereits Cassirer²⁾ gefunden hat, in *o*-Nitrobenzyldisulfid verwandelt. Der Autor giebt keine Mengenverhältnisse an; wir haben die folgenden bewährt gefunden. 50 g *o*-Nitrobenzylrhodanid werden in 250 ccm 95 procentigem Alkohol heiss gelöst, mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak versetzt, mit

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 3518.

²⁾ Diese Berichte 25, 3028.

Schwefelwasserstoff heiss gesättigt und während des Einleitens noch etwas alkoholisches Ammoniak (25 ccm) hinzugefügt; die krystallinische Abscheidung wird noch lauwarm abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und — falls sie noch nicht den richtigen Schmelzpunkt ($112-113^{\circ}$) zeigt — einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Reduction des *o*-Nitrobenzylidisulfids.

5 g Disulfid werden mit 50 ccm rauchender Salzsäure und viel Zinngranalien auf dem Wasserbade und schliesslich über freiem Feuer erhitzt, bis der Schwefelkörper in Lösung gegangen ist; dann erwärmt man nach Zusatz von etwa 5 ccm Salzsäure noch ca. 5 Minuten lang; die abgossene Lösung wird mit $\frac{3}{4}$ L heissem Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt und im luftverdünnten Raum unter Durchleiten von Kohlensäure bei etwa 50° völlig eingedampft. Es hinterbleibt eine bröcklige, krystallinische Masse (2—3 g), welche erst bitter und kratzend, dann brennend schmeckt, sich sehr leicht in Wasser löst und aus heissem Amylalkohol in farblosen Schuppen sich abscheidet. Diese werden abgesogen, nochmals aus Amylalkohol umkrystallisirt, schmelzen alsdann bei $170-172^{\circ}$ unter Zersetzung und bestehen, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen, aus salzsaurem

o-Amidobenzylmercaptan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NS} \cdot \text{HCl}$.

Procente: C 47.9, H 5.7, S 21.1, Cl 18.2.

Gef. » » 46.0, » 5.8, » 20.2, » 18.4.

¶ Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Alkalilauge, so scheidet sich eine Emulsion ab, welche durch überschüssiges Alkali wieder in Lösung geht.

Wie alle Mercaptane lässt sich das Amidobenzylmercaptan leicht in das Disulfid verwandeln: man versetzt zu dem Ende eine Lösung des Chlorhydrats so lange mit Jodjodkaliumlösung, bis deren Färbung beim Umschwenken nicht mehr verschwindet, nimmt dann den geringen Jodüberschuss mit etwas Schwefligsäure weg, übersättigt die Lösung mit Alkali und schüttelt die entstandene Emulsion mit Aether aus, welcher beim Verdunsten einen gelben, allmählich krystallinisch erstarrenden Syrup hinterlässt. Die Base wird durch ihr in Salzsäure ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, welches feine Krystallnadeln bildet, gereinigt, mit Alkali abgeschieden, ausgeäthert und aus wenig Essigester unter Zusatz von Lignoïn umkrystallisirt. Sie bildet radiaifaserige Krystallkörner, schmilzt bei $90-91^{\circ}$ und ist das erwartete

o-Amidobenzylidisulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$.

Procente: C 60.9, H 5.8.

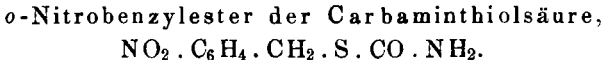
Gef. » » 61.1, » 6.1.

Durch Essigsäureanhydrid wird sie in eine Acetylverbindung, feine seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 202—205°, übergeführt.

II. *o*-Nitrobenzylrhodanid und Vitriolöl.

Uebergießt man 5 g Rhodanid mit 25 ccm Vitriolöl, so bildet sich beim Durchschütteln nach kurzer Zeit eine farblose Lösung. Sie entwickelt, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, allmählich Schwefligsäure und wohl auch Kohlensäure, indem anscheinend die Rhodangruppe $\cdot\text{SCN}$ in $\cdot\text{SH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ übergeführt und das intermedär entstandene Nitrobenzylmercaptan durch das Vitriolöl zum entsprechenden Disulfid oxydirt wird.

Bleibt dagegen die Lösung des Rhodanids in Schwefelsäure über Nacht in Eis stehen, so wird keine Schwefligsäure abgespalten; man giesst die Flüssigkeit nunmehr auf Eisstücke, wobei sich eine zähe, bald krystallinisch erstarrende Emulsion abscheidet. Diese lässt sich aus etwa 600 ccm siedendem Wasser oder auch aus Alkohol, Essigester oder Chloroform umkrystallisiren (ca. 3.5 g), und bildet alsdann farblose Nadeln, welche bei 115—117° schmelzen. Wie die Analysen ergeben, ist die neue Verbindung durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Rhodanid hervorgegangen, also aufzufassen als



Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: C 45.3, H 3.8, N 15.1, S 13.2.

Gef. » » 45.2, » 3.9, » 15.5, » 13.1.

Die Reduction des Carbaminthiolnitrobenzylesters wurde vorgenommen in der Erwartung, einen bequemeren Weg zur Darstellung des *o*-Amidobenzylmercaptans zu finden. Die Reaction verläuft jedoch unter den innegehaltenen Bedingungen in ganz anderem Sinne.

Wenn man ein Gemisch von 5 g Nitroester und 20 g krystallisirtem Zinnchlorür mit etwa 50 ccm rauchender Salzsäure übergießt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, so schäumt die Masse heftig auf und erfüllt sich, noch ehe der Ester völlig in Lösung gegangen ist, mit einem farblosen Krystallpulver. Nach 5 Minuten lässt man den Kolben erkalten, dann einige Stunden stehen und saugt die Krystallmasse ab. Sie wird in einem Kolben mit Wasser übergossen, wobei sich ein Oel abscheidet, während in die wässrige Lösung Zinnchlorid und Salmiak übergehen; man leitet Wasserdampf hindurch, welcher das Oel in das Destillat übertreibt. Diesem wird es durch Ausschütteln mit Aether entzogen und stellt nach Verjagen des Aethers eine süßlich, chinolinähnlich riechende, scharf schmeckende, hellgelbliche Flüssigkeit (ca. 1 g) dar, welche schwach basischen

Charakter besitzt, sich leicht in starken Säuren löst, daraus beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder abgeschieden wird und schön krystallisirte Salze, z. B. Nitrat, Pikrat, Gold- und Platinsalz, liefert. Die Base siedet bei 242—242.5° (Faden ganz im Dampf) unter 748 mm Druck, und besitzt den Analysen zufolge die Formel C_7H_5NS .

Analyse: Ber. für C_7H_5NS .

Procente: C 62.1, H 3.7, N 10.8, S 23.7.

Gef. » » 61.8, » 4.0, » 10.4, » 24.1.

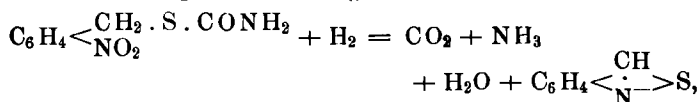
Das Platinsalz, schwer lösliche bräunliche Nadelchen, hat dementsprechend die Formel $(C_7H_5NS)_2H_2PtCl_6$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S_2PtCl_6$.

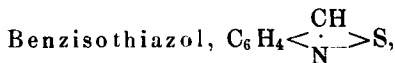
Procente: C 24.7, H 1.8, Pt 28.6.

Gef. » » 24.9, » 2.0, » 29.0.

Für die Entstehung der Base aus dem Carbinthiolnitrobenzyl-ester lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



demnach kann man die Base als



bezeichnen, denn sie ist isomer mit dem Benzothiazol (Methenylamido-

phenylmercaptan), $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$, von dem sie sich nur durch die

Anordnung der Glieder des Thiazolringes unterscheidet. Dass die beiden Körper verschiedener Herkunft trotz grosser Aehnlichkeit nicht etwa identisch sind, geht aus der folgenden Tabelle hervor; in ihr sind einige Eigenschaften der neuen Base und des Methenylamido-phenylmercaptans, welches aus A. W. v. Hofmann's Sammlung herührte, gegenüber gestellt:

	Benzisothiazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{S}.$	Benzothiazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}.$
Siedepunkt:	242—242.5° (748 mm).	233—234.5° (748 mm).
Dichte bei 16°:	1.252	1.247
Pikrat:	hellgelbe, sehr feine Nadeln, Schmp. 123—124°.	ziemlich derbe Nadeln, Schmp. 169—170°.
in schwefelsaurer Lösung entsteht durch $K_2Cr_2O_7$:	kein krystallisirendes Chromat, nur Trübung resp. ölige Abscheidung.	sofort schön krystallisirendes Chromat.

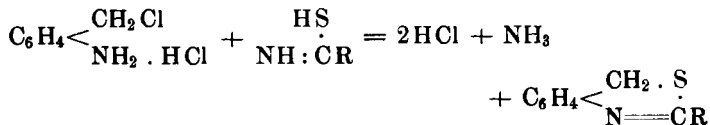
Mit der Darstellung und Untersuchung geschwefelter Verbindungen aus dem *p*- und *m*-Nitrobenzylchlorid resp. -rhodanid sind die Herren E. Falk und E. Lutter im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Herr Falk hat den Schmelzpunkt des *p*-Diamidobenzylsulfids bei 101—103° gefunden, also nahezu übereinstimmend mit demjenigen (105°), welchen die Herren Dimroth und Thiele (diese Berichte 28, 914) angeben.

212. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der halogenisirten Amine. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

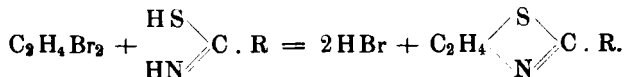
(Eingegangen am 29. April; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

In der ersten Mittheilung, welche wir letzthin ¹⁾ unter obigem Titel veröffentlicht haben, ist unter Anderem gezeigt worden, dass sich *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat mit Thiamiden leicht nach folgender Gleichung:

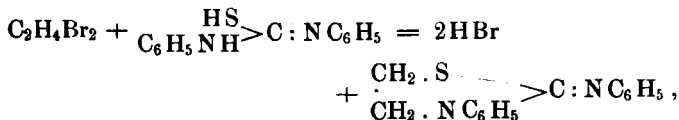


unter Austritt von Salzsäure und Ammoniak zu μ -substituirten Phenpenthiazolen umsetzt.

Diese Reaction erinnert an die von Gabriel und Heymann ²⁾ beobachtete Bildung von μ -substituirten Thiazolinen aus Aethylenbromid und Thiamiden:



Da nun auch Thioharnstoffe auf Aethylenbromid nach Will's ³⁾ Untersuchungen in ähnlicher Weise reagiren, z. B. im Sinne der Gleichung



so sahen wir uns veranlasst, das Verhalten von Thioharnstoffen gegen *o*-Amidobenzylchlorid zu studiren. Wir haben die Versuche zunächst

¹⁾ Diese Berichte 27, 3509.

²⁾ Diese Berichte 23, 157.

³⁾ Diese Berichte 15, 343.