

Eine genetische Tabelle über die zahlreichen Abkömmlinge des Santonins, die ausführlicher ist als die von Francesconi am Schluss seiner Notiz aufgestellte, findet sich schon in meiner oben citirten Monographie (S. 45).

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

582. W. Autenrieth und A. Brüning: Ueber die Anlagerung von Mercaptanen an Nitrile.

[Mittheilung aus der medic. Abth. d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

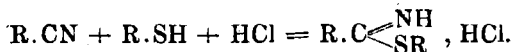
(Eingegangen am 12. October 1903.)

Ueber die Reaction zwischen Mercaptanen und Nitrilen liegen in der Litteratur nur zwei kürzere Notizen vor. A. Pinner und Fr. Klein¹⁾ haben zuerst gefunden, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente von Benzonitril und Amylmercaptan das salzsaure Salz des Benzimidiothioamyläthers gebildet wird. A. Bernthsen²⁾ hat kurz darauf den Nachweis geliefert, dass die Base, welche dem durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenylacetthiamid entstehenden jodwasserstoffsäuren Salze zu Grunde liegt, identisch ist mit dem Phenylacetimidiothioäthyläther, dessen salzsaures Salz aus Benzonitril, Aethylmercaptan und Chlorwasserstoffgas entsteht; aus diesem Salze konnte Bernthsen mit Natronlauge die Base selbst, den Phenylacetimidiothioäthyläther, zur Abscheidung bringen. — Der Zweck unserer, im Folgenden beschriebenen Versuche ist gewesen, festzustellen, ob die von Pinner und Klein für das Benzonitril aufgefundene Additionsreaction auch allgemein gültig ist. Wir haben Thiophenol, Aethylen- und *o*-Xylylen-Sulfhydrat in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und diese Mercaptane auf verschiedene Mono- und Di-Nitrile in der folgenden Weise einwirken lassen. In das Gemisch äquivalenter Mengen von Mercaptan und Nitril wird unter Eiskühlung und Ausschluss der Feuchtigkeit trocknes Salzsäuregas so lange eingeleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird und das Gemisch mehr oder weniger fest geworden ist. Dann wird das Reactionsproduct, und zwar gleichgültig, ob es krystallinisch ist oder nicht, mit viel Aether geschüttelt und tüchtig verrührt; hierbei scheidet sich der betreffende salzsaure Iminothioäther pulvrig aus, der nun abgesaugt, mit Aether gut ausgewaschen und schliesslich im

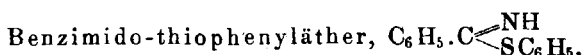
¹⁾ Diese Berichte 11, 1825 [1878].

²⁾ Ann. d. Chem. 197, 341 [1879].

Exsiccator möglichst rasch getrocknet wird. Die salzsauren Salze der Iminothioäther entstehen hierbei nach der Gleichung:



Im völlig trocknen Zustande sind verschiedene dieser Salze recht beständig, sodass sie sogar längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können; andere Salze hingegen werden selbst im Exsiccator unter Abgabe von Salzsäure ziemlich rasch zersetzt. Will man die Iminothioäther, also die freien Basen, darstellen, so löst man ihre salzsauren Salze in kaltem Wasser auf, macht die Basen mit Natronlauge frei und schüttelt sie sofort mit Aether aus; beim Eindunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aetherausuges bleiben dann die Iminothioäther meist als farblose oder gelblich gefärbte, zersetzliche Oele zurück; nur einige derselben wurden im krystallisirten Zustande erhalten; aber auch diese zersetzten sich schon nach wenigen Tagen in das Nitril und Mercaptan, aus welchen sie ursprünglich erhalten wurden.



Das salzsaure Salz dieser Base wird mit nahezu quantitativer Ausbeute als weisses, krystallinisches Pulver erhalten, wenn man in das Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Thiophenol unter Eiskühlung längere Zeit Salzsäuregas einleitet und das hierbei fest gewordene Reactionsproduct mit Aether gut durchrührt. Das Salz schmilzt bei 178° unter Zersetzung, nämlich Entwicklung von Salzsäure, ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, wird aber beim Kochen der Lösung vollständig zersetzt.

0.2475 g Sbst.: 0.1425 g AgCl. — 0.2209 g Sbst.: 0.204 g SO₄Ba. — 0.323 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₃H₁₂SNCl. Ber. N 5.62, S 12.85, Cl 14.05.

Gef. » 5.55, » 12.68, » 14.22.

Die freie Base, die nach den obigen Angaben gewonnen wurde, blieb beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung im Exsiccator in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 48° zurück. Von sämmtlichen Iminothioäthern, die von uns dargestellt wurden, krystallisirt dieser am besten und zeichnet sich auch durch eine relativ grössere Beständigkeit aus.

0.295 g Sbst.: 0.278 g SO₄Ba.

C₁₃H₁₁SN. Ber. S 15.09. Gef. S 14.74.

Im völlig trocknen Zustande bleibt der Benzimidothiophenyläther einige Tage unverändert; allmählich färben sich die Krystalle gelb-

lich, und gleichzeitig tritt stark der Geruch nach Thiophenol auf; schliesslich zerfallen die Krystalle in ein gelblich gefärbtes Oel, nämlich Thiophenol, und ein weisses, in Aether unlösliches Pulver. Das Letztere war das polymere Benzotrinitril, Kyaphenin, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes (231—232°) und die Elementaranalyse bestimmt ergeben haben.

Acetimido-thiophenyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$.

An Acetonitril wird Thiophenol angelagert, wenn man in das Gemisch der beiden Stoffe längere Zeit Salzsäuregas einleitet. Sobald hierbei die Mischung dickflüssig wird, unterbricht man die Zufuhr von Salzsäure; beim Durchrühren mit viel kaltem Aether wird dann das salzsaure Salz des Acetimidothiophenyläthers als ein weisses, in Wasser äusserst leicht lösliches Pulver erhalten; eine solche Lösung in Wasser ist anfangs klar, trübt sich aber alsbald in Folge Zersetzung des Salzes.

0.2225 g Sbst.: 0.1704 g AgCl, 0.278 g SO_4Ba .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SNCl}$. Ber. S 17.15, Cl 18.96.

Gef. » 17.23, » 18.93.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Der freie Acetimidothiophenyläther wurde als ein gelblich gefärbter, zersetzlicher Syrup erhalten, der auch bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator keine Neigung zeigte, zu krystallisiren.

Propionimido-thiophenyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$.

Auch mit dem Propionitril verbindet sich unter den angegebenen Bedingungen das Thiophenol; freilich ist die Ausbeute an salzsaurem Salz eine wesentlich geringere als bei dem im Vorhergehenden beschriebenen Imidothioäther. Die Condensation der beiden Stoffe erfolgt langsam, sodass ein mehrstündiges Einleiten von gut getrocknetem Salzsäuregas nothwendig ist. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich; diese Lösungen trüben sich aber fast augenblicklich in Folge eingetretener Zersetzung des Salzes.

0.16 g Sbst.: 0.114 g AgCl, 0.183 g SO_4Ba .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{SNCl}$. Ber. Cl 17.64, S 15.84.

Gef. » 17.62, » 15.71.

Phenylacetimido-thiophenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$.

Das salzsaure Salz dieser Base entsteht mit guter Ausbeute aus Benzylcyanid und Thiophenol beim Einleiten von Salzsäuregas; die Condensation tritt hierbei leicht ein, denn schon nach wenigen Minuten erstarrt das Reactionsproduct krystallinisch. Das Salz ist

rein weiss, krystallinisch, schmilzt bei 158° und gehört zu den beständigeren salzsauren Salzen der von uns dargestellten Imidothioäther.

0.1436 g Sbst.: 0.0748 g AgCl, 0.1272 g SO_4Ba .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SNCl}$. Ber. S 12.14, Cl 13.43.

Gef. » 12.17, » 13.08.

Der freie Phenylacetimidothiophenyläther wird aus der ätherischen Lösung in weissen Nadelchen erhalten, die sich alsbald in die Componenten zersetzen.

Succinimido-thiophenyläther, $\left[-\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{S} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$.

Um das Verhalten zweiwerthiger Nitrile Mercaptanen gegenüber kennen zu lernen, haben wir einen Versuch mit Aethylencyanid (1 Mol.) und Thiophenol (2 Mol.) angestellt. Beim Einleiten von Salzsäuregas wird das Gemisch der beiden Stoffe alsbald fest und krystallinisch. Die Analyse des entstandenen Salzes hat ergeben, dass der Succinimidothiophenyläther nur 1 Mol. Salzsäure aufgenommen hatte und sich demnach wie eine einsäurige Base verhält.

0.1742 g Sbst.: 0.0732 g AgCl, 0.2394 g SO_4Ba .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 10.52, S 19.08.

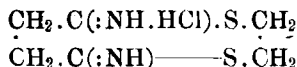
Gef. » 10.40, » 18.82.

Das trockne Salz schmilzt bei 145° und ist ziemlich beständig; durch kaltes Wasser, in welchem es leicht löslich ist, wird es nur langsam zersetzt; rasch tritt aber Zersetzung ein, wenn die wässrige Lösung des Salzes gekocht wird.

Succinimido-dithioäthylenäther, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}\text{CH}_2 \end{array}$.

Da das Aethylencyanid sich so leicht mit Thiophenol verbunden hatte, so war anzunehmen, dass es auch mit zweiwerthigen Mercaptanen, wie dem Aethylensulfhydrat, in Reaction treten würde. Eine solche Condensation schien schon aus dem Grunde von einem gewissen Interesse zu sein, als durch dieselbe ein Ringschluss zu Stande kommen musste. Der Versuch hat dieser Annahme entsprochen. Man löst das Aethylencyanid (1 Mol.) unter gelindem Erwärmen in dem Aethylenmercaptan (1 Mol.) auf, lässt die Lösung erkalten und leitet längere Zeit unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein; anfangs wird hierbei viel Salzsäure verschluckt; das Gemisch färbt sich nach einigen Minuten roth, später grün und wird schliesslich nahezu fest. Nun muss es mit grösseren Mengen Aether tüchtig durchgerührt werden, bis es pulvrig geworden ist. Nach dem Trocknen bildet dann das Reactionsproduct ein amorphes, dunkelgrünes Pulver,

das nur ganz schwach nach Aethylenmercaptan riecht und dem nach seiner Entstehung und dem Ergebnisse der Analyse die Formel



zukommen dürfte.

0.2465 g Sbst.: 0.1719 g AgCl. — 0.191 g Sbst.: 0.4075 g SO₄Ba.

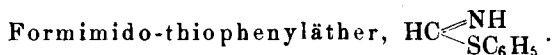
C₆H₁₁N₂S₂Cl. Ber. Cl 16.8, S 30.39.

Gef. » 17.21, » 29.36.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser mit grüner oder grünblauer Farbe klar löslich; die Lösung wird aber, besonders beim Erwärmen, alsbald trübe; gelbe Flocken scheiden sich reichlich aus, und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Aethylenmercaptan stark bemerkbar. Im völlig trocknen Zustande kann das grüne Pulver längere Zeit aufbewahrt werden, ohne dass es merklich zersetzt wird.

Das Salz ist ein Farbstoff für Seide und Wolle, die sich schön grün färben, wenn sie in die kalt bereitete, wässrige Lösung des Salzes getaucht werden. Die grüne Farbe ist gegen Belichtung recht beständig, wird aber durch die Alkalien und Alkalicarbonate unter Abscheidung der gelb gefärbten, freien Farbstoffbase sofort zersetzt. Durch das Salz grün gefärbte Woll- oder Seiden-Fäden nehmen daher mit der angeführten Stoffen eine gelbe Färbung an und färben sich wieder schön grün, wenn sie alsdann in ein saures Bad gebracht werden.

Die freie Base bleibt beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung als ein gelb oder bräunlich gefärbter Syrup zurück, der beim Stehenlassen im Exsiccator zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Im Vergleiche zu den beschriebenen Iminothioäthern ist dieses cyclische Derivat ziemlich beständig; nach wochenlangem Aufbewahren bei Ausschluss der Feuchtigkeit, hat sich die Base in verdünnten Säuren mit tiefgrüner Farbe fast vollständig aufgelöst, was ein Beweis dafür ist, dass sich innerhalb dieser Zeit nur ein kleiner Theil der Base zersetzt hatte.



Auch an Blausäure lässt sich unter den angegebenen Bedingungen Thiophenol anlagern. Man leitet in das Gemisch von wasserfreier Blausäure und Thiophenol (je 1 Mol.) so lange Salzsäuregas ein, bis es zu einer festen, glasigen Masse erstarrt ist; diese zerfällt beim Schütteln mit viel Aether in ein feines, weisses Pulver, das nach dem Trocknen nur ganz schwach nach Phenylmercaptan riecht und aus dem salzsauren Formimidothiophenyläther besteht.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und wird auch von Alkohol reichlich aufgenommen; in der anfangs klaren alkoholischen Lösung entsteht alsbald ein weisser Niederschlag. Auch das trockne Salz ist wenig beständig und zerfliesst schliesslich vollständig. Wegen dieser grossen Zersetzlichkeit ist es fast unmöglich, ein ganz analysenreines Salz darzustellen.

0.175 g Subst.: 0.122 g AgCl, 0.192 g SO₄Ba.

C₇H₈NCl. Ber. S 18.43, Cl 20.37.

Gef. » 15.07, » 17.27.

Obleich die erhaltenen Analysenwerthe keine guten genannt werden können, dürfte es doch ausser allem Zweifel stehen, dass in dem erhaltenen Salze der salzsaure Formimidiothiophenyläther vorgelegen hat.

Durch unsere, im Vorhergehenden beschriebenen Versuche dürfte festgestellt sein, dass die zuerst von Pinner und Klein in einem Falle beobachtete Reaction zwischen Nitrilen und Mercaptanen allgemein gültig ist; sie kann daher den schon längst bekannten Additionsreactionen der Nitrile an die Seite gestellt werden.

583. Alfred Human und Hugo Weil:

Zur Kenntniss des *m*-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Der *m*-Azoxybenzaldehyd ist von Alway gelegentlich der Ueberführung von Hydroxylaminobenzaldehyd in Nitrosobenzaldehyd¹⁾, ferner bei der Oxydation der elektrolytischen etc. Reductionsproducte²⁾ des *m*-Nitrobenzaldehyds als Nebenproduct erhalten worden.

Ueber die Eigenschaften dieser Substanz haben wir nähere Angaben nicht finden können.

Da wir nun seit geraumer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Reductionsproducte des *m*-Nitrobenzaldehyds ein Verfahren gefunden haben, welches gestattet, den *m*-Azoxybenzaldehyd und seine Analogen in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie aus den entsprechenden Nitroaldehyden direct darzustellen, und da ferner unsere Untersuchungen über die Umlagerung dieser Azoxykörper wesentlich von der Beobachtung des Hrn. Alway abweichen, so sehen wir uns veranlasst, die Resultate unserer, noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche schon heute zu veröffentlichen.

Es hat sich gezeigt, dass der *m*-Azoxybenzaldehyd in normaler Weise mit substituirten Ammoniakern (Phenylhydrazin, Hydroxylamin,

¹⁾ Diese Berichte 36, 2304 [1903].

²⁾ Chem. Ch. Bl. 74, 328.