

silberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat¹⁾, die übrigens mit der von uns früher empfohlenen: Reduktion unter Zusatz von Natriumnitrit²⁾ im wesentlichen übereinstimmt und vor ihr keine Vorteile besitzt, zu solch scharfen Analysen ausreicht, scheint es uns z. B. nicht bewiesen, daß die Ameisensäure gerade ein Zwischenprodukt vorstellt. Sie könnte, in so kleinen Mengen auftretend, ebensogut Nebenprodukt, d. h. Ergebnis einer besonderen Einwirkung von Hefe auf Zucker sein oder aus den Eiweißstoffen abgespalten werden. Beachtung verdienen jedoch vielleicht die Bemühungen von Franzen und Steppuhn³⁾, die schwierige Vergärung mancher hypothetischen Zwischenphasen durch das Auftreten von komplizierten Additionsprodukten zwischen Enzym und Substrat zu erklären, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

212. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis des [β -Amino-äthyl]-mercaptans.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. Mai 1912; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1912.)

Das Amino-äthyl-mercaptan, $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, welches man über das β -Mercapto-äthyl-phthalimid, $\text{HS}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, aus dem Brom-äthyl-phthalimid bereitet, ist bisher nur in Form seines Chlorhydrates bekannt.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die freie Base kennen zu lernen, sie durch einige Derivate zu charakterisieren und einen bequemeren Weg zur Bereitung des als Ausgangsmaterial dienenden Mercapto-phthalimides aufzufinden.

Hierbei ist eine eigentümliche, dem Mercapto-phthalimid isomere Verbindung basischen Charakters beobachtet worden.

[Amino-äthyl]-mercaptan.

1.2 g salzsaures Aminoäthylmercaptan werden in wenig Holzgeist mit der äquimolaren Menge Natriummethylat-Lösung (11.0 ccm; pro 100 ccm Holzgeist 2 g Na enthaltend) versetzt, die Mischung vom Kochsalz abfiltriert und der Alkohol abdestilliert; das Destillat reagiert alkalisch, verbraucht ca. 1.8 ccm *n*-HCl zur Neutralisation und gibt

¹⁾ H. Franzen und F. Egger, J. pr. [2] 83, 323 [1911].

²⁾ Buchner, Meisenheimer und Schade, B. 39, 4219 [1906].

³⁾ H. 77, 182 [1912].

dann beim Eindunsten reines ursprüngliches Chlorhydrat; die Base ist also mit Alkoholdampf flüchtig.

Der Kolbeninhalt erstarrt nach dem Verdunsten des Alkohols zu einer farblosen Krystallmasse, die bereits auf dem Wasserbade, schneller beim Erhitzen über freiem Feuer im Vakuum sublimiert, alsdann rhomboederähnliche Kryställchen darstellt und bei 99—100° schmilzt. Sie lösen sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion und bestehen, wie die Wiederüberführbarkeit ins ursprüngliche Chlorhydrat zeigt, aus dem freien Aminomercaptan.

Fügt man zur Lösung von 0.25 g Chlorhydrat in wenig Wasser eine Lösung von 0.45 g Pikrinsäure in 2 cem *n*-Natron und 8 cem lauem Wasser, so entsteht eine Emulsion, die bald zu Krystallen erstarrt: sie stellen kurze, derbe, zuweilen würfelförmliche Krystalle dar und schmelzen bei 125—126°.

0.1617 g Sbst.: 0.1243 g BaSO₄.

C₈H₁₀N₄O₇S. Ber. S. 10.46. Gef. S. 10.58.

Es liegt also das Pikrat NH₂.C₂H₄.SH, C₆H₃N₃O₇ vor. Längere Zeit auf 100° erhitzt, verfärbt es sich und wurde daher für die Analyse nur im Exsiccator getrocknet.

Bleibt das freie Aminomercaptan längere Zeit an der Luft stehen, so zerfließt es zu einer trüben, wasserlöslichen Flüssigkeit, die stark alkalisch reagiert und wie die Überführung in die bei 132—133° schmelzende Benzoylverbindung¹⁾ zeigte, aus dem Diaminodiäthylendisulfid, [NH₂.C₂H₄.S]₂, bestand, das also durch spontane Oxydation aus dem Mercaptan hervorgegangen ist.

Amino-mercaptan und Äthylenchlorhydrin.

Schon vor längerer Zeit hat der eine²⁾ von uns Versuche angestellt, zum Thio-morpholin, S < $\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} \rangle NH$, zu gelangen und zu dem Ende die Phthalyl-Verbindungen C₆H₄ < $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N.C_2H_4.S.C_2H_4.X$ (X = Cl resp. Br) bereitet, welche bei der Hydrolyse die Base NH₂.C₂H₄.S.C₂H₄.X liefern sollte. Ähnlich wie nun aus

ε-Brom-amylamin das Piperidin
Br.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH₂ CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH

entsteht, könnte aus dem

geschwefelten Amin das Thio-morpholin
Br.CH₂.CH₂.S.CH₂.CH₂.NH₂ CH₂.CH₂.S.CH₂.CH₂.NH

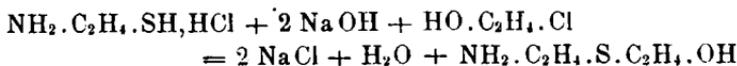
hervorgehen.

¹⁾ S. Gabriel und V. Coblenz, B. 24, 1123 [1891].

²⁾ S. Gabriel, B. 24, 3098 f., [1891].

Da die Spaltung der Phthalylverbindungen damals nicht zum Ziele führte, haben wir zunächst die halogenisierte Base selber auf anderem Wege nämlich, wie folgt, gewinnen können.

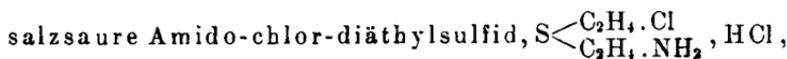
2.2 g Aminomercaptan-chlorhydrat werden mit 40 ccm Natrium-methylatlösung (die in 100 ccm Holzgeist 2 g Natrium enthält) versetzt und dann 2 g Äthylencchlorhydrin zugefügt, so daß die Substanzen in den von der Gleichung:



geforderten Mengen vorhanden sind. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung eingedampft; es verbleibt eine farblose, wasserlösliche, ölige Base, die zur Absättigung ca. 12 ccm (ber. 20 ccm) *n*-HCl verbrauchte. Eingedampft gab diese Lösung ein sirupöses Chlorhydrat, aus dem auch keine anderen krystallisierten Salze zu gewinnen waren. Es wurde daher mit stärkster, bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt und die farblose Flüssigkeit im Vakuum bei 50° völlig verdunstet. Der ölige Rückstand erstarrte allmählich über Schwefelsäure und konnte alsdann aus wenig Alkohol unter Zusatz von Äther beim Stehenlassen über Nacht als Krystallpulver (0.7 g) erhalten werden.

Es läßt sich aus Aceton umkrystallisieren und schmilzt bei 77—78°.

Den Analysen zufolge liegt das erwartete



vor, das also aus der entsprechenden Oxybase durch Ersatz von OH gegen Cl unter dem Einfluß der Salzsäure hervorgegangen ist.

0.1880 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.1079 g H₂O. — 0.1773 g Sbst.: 0.2892 g AgCl, 0.2424 g BaSO₄.

C₄H₁₁NSCl₂. Ber. C 27.27, H 6.25, S 18.18, Cl 40.34.

Gef. » 27.27, » 6.37, » 18.80, » 40.33.

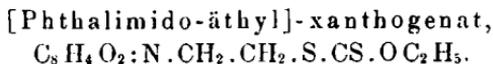
Das zugehörige Pikrat, C₄H₁₀NClS, C₆H₃N₃O₇, ist ziemlich leicht löslich und wird aus sehr wenig Eisessig in kurzen Prismen vom Schmp. 105° gewonnen:

0.0596 g Sbst.: 0.0373 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂N₄O₇ClS. Ber. S 8.68. Gef. S 8.60.

Versuche, die Chlorbase durch Ringschluß unter Abgabe von HCl in das Thiomorpholin überzuführen, sind vorläufig erfolglos geblieben: eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit der äquimolaren Menge Natronlauge versetzt wurde zwar nach etwa 15—20 Minuten bei 60° neutral, doch gelang es nicht, als nunmehr mit Alkali übersättigt wurde, eine flüchtige Base mit Wasserdampf überzutreiben,

während das Thiomorpholin nach Analogie des Morpholins flüchtig sein sollte. Ebenso wenig vermochten wir in Form eines Salzes das aus der Chlorbase entstandene, offenbar komplizierter zusammengesetzte Produkt zu fassen.



Die bisher übliche Darstellung des Mercaptoäthyl-phthalimids, bestehend in der Umsetzung des Bromäthyl-phthalimids mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, hat die Unbequemlichkeit, daß die Mercaptoverbindung von dem stets gleichzeitig und reichlich auftretenden Phthalimidoäthyl-sulfid, $[C_8H_4O_2:N.C_2H_4]_2S$, durch Überführung in das Bleisalz getrennt werden muß. Die Ausbeute beträgt deshalb auch nur 13 g aus 25 g Bromkörper.

Wir versuchten daher, das Bromäthyl-phthalimid mit xanthogensaurem Kalium umzusetzen in der Hoffnung, die für das Halogen eingetretene Gruppe $-S.CS.O C_2H_5$ durch Hydrolyse gemäß dem Schema



in die .SH-Gruppe verwandeln zu können.

Die Einwirkung des Kaliumxanthogenats (7 g) auf eine Lösung des Bromkörpers (10 g) in 50 ccm Alkohol vollzieht sich auf dem Wasserbade in wenigen Minuten unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wird die Flüssigkeit heiß filtriert und geseht beim Erkalten zu einem Brei von Nadelbüscheln (9.5 g). Weitere Mengen sind aus der Mutterlauge beim Einengen zu gewinnen.

Die Substanz schmilzt bei 80°, löst sich nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol und zeigt den erwarteten Schwefelgehalt.

0.1410 g Sbst.: 0.2166 g $BaSO_4$.

$C_8H_4O_2:N.C_2H_4.S.CS.O C_2H_5$. Ber. S 21.69. Gef. S 21.13

Der Ester erwies sich gegen Erwartung als sehr beständig: durch 5-stündiges Kochen mit 10 Tln. 20-proz. Salzsäure, sowie durch 9-stündiges Kochen mit einem Gemisch von 5 Tln. rauchender Salzsäure und 15 Tln. Eisessig blieb er größtenteils unverändert.

Überaus leicht und schnell wird das Xanthogenat dagegen auf folgendem Wege angegriffen:

10 g Xanthogenat werden mit 40 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure ($d = 1.78$) in einem geräumigen, mit eingeschlifften Luftkühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis (in etwa 15 Minuten) unter lebhaftem Aufschäumen völlige Lösung entstanden ist. Dann verdünnt man mit dem doppelten

Volumen Wasser, bringt die geringe, ölige Trübung durch Schütteln zum Zusammenballen, filtriert das Harz ab und dampft das Filtrat bei ca. 60° im Vakuum völlig ein. Der verbliebene krystallinische, gelbliche Rückstand wird mit Essigester und einigen Tropfen Alkohol aufgeköcht, bis er völlig farblos geworden ist, dann abgesogen und mit Essigester gewaschen (8 g) (A).

Die Mutterlaugen geben beim Verdunsten kleine Mengen einer harzdurchsetzten Krystallmasse, in welcher, nachdem sie mit wenig Eisessig angerührt und auf Ton gestrichen worden ist, sich [Mercapto-äthyl]-phtthalimid nachweisen läßt.

Das Hauptprodukt A schießt aus siedendem Alkohol in rhombischen Tafeln oder kurzen Prismen an, schmilzt bei 218—218.5° unter starkem Schäumen und besteht aus dem Bromhydrat einer mit dem Mercapto-phtthalimid isomeren Base, hat also die Forme $C_{10}H_9NSO_2, HBr$.

0.1473 g Sbst.: 0.0963 g AgBr.

$C_{10}H_{10}NSO_2Br$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.83.

Zur Isolierung der Base $C_{10}H_9NSO_2$ wird das Bromhydrat (1.9 g) mit 6.6 ccm lauwarmer *n*-Natronlauge übergossen, wobei momentan eine Lösung entsteht, die alsbald zu einem Brei kurzer, derber Prismen (1.2 g) erstarrt. Auch durch Natriumacetat kann man die Base aus der Lösung des Salzes abscheiden.

Sie löst sich in heißem Wasser und in warmem Alkohol, aus dem sie in derben Rhomboedern anschießt; aus ihrer Lösung in verdünnter Alkalilauge wird sie durch Salmiak oder verdünnte Säure wieder gefällt; sie schmilzt bei 147° und ist selbst im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillierbar.

0.1519 g Sbst.: 0.3213 g CO_2 , 0.0607 g H_2O .

$C_{10}H_9NSO_2$. Ber. C 57.97, H 4.35.

Gef. » 57.69, » 4.44.

Das oben erwähnte Bromhydrat löst sich in lauem Wasser zunächst auf, bald aber scheidet sich in derben, gestreiften Prismen ein krystallwasserhaltiges Salz ab, das lufttrocken die Formel $C_{10}H_9NSO_2, HBr + H_2O$ besitzt.

0.1583 g Salz nahmen auf 0.0115 g H_2O .

$C_{10}H_9NSO_3, HBr + H_2O$. Ber. H_2O 6.25. Gef. H_2O 6.63.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9NSO_2, HCl$, schießt aus kochendem Alkohol in kurzen, glänzenden Säulen an, die bei 207° unter starkem Schäumen schmelzen.

0.1531 g Sbst.: 0.0899 g AgCl.

$C_{10}H_{10}NSO_2Cl$. Ber. Cl 14.57. Gef. Cl 14.52.

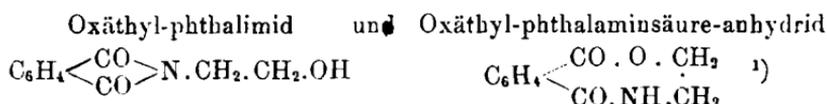
Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_9NSO_2)_2, H_2PtCl_6$, fällt als orangefarbenes Krystallpulver aus.

0.1498 g Sbst.: 0.0356 g Pt.

$(C_{10}H_9NSO_2)_2 PtCl_6$. Ber. Pt 23.67. Gef. Pt 23.77.

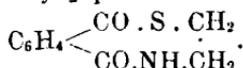
Die salzsaure Lösung der Base liefert ein schwer lösliches Pikrat, das aus Alkohol in flachen, zu Drusen vereinigten Stäbchen vom Schmp. 181—181.5° anschießt.

Die Isomerie der Substanz mit dem Mercapto-äthyl-phthalimid führte zu der Vermutung, daß zwischen beiden Schwefelkörpern eine ähnliche Beziehung herrsche, wie zwischen den beiden folgenden, die statt des Schwefels Sauerstoff enthalten, nämlich



Demnach wäre die Schwefelbase

N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalaminsäure-anhydrid,



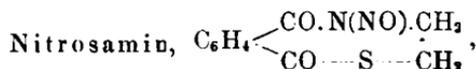
In der Tat ähnelt sie, wie aus Folgendem hervorgeht, in ihrem Verhalten fast völlig der entsprechenden schwefelfreien Base.

So liefert sie gleich letzterer ein Kaliumsalz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot NK \cdot CH_2 \\ \text{CO} \cdot S \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ in glänzenden Schuppen, wenn man ihre Lösung in Kalilauge mit überschüssiger Lauge versetzt; die auf Ton abgesogene Fällung schießt aus wenig absolutem Alkohol beim Abkühlen mit Eis in quadratischen resp. sechseitigen Blättchen an, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysiert wurden.

0.3946 g Sbst.: 0.1398 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_8NSO_2K$. Ber. K 15.92. Gef. K 15.95.

Ferner ist die Schwefelbase sehr leicht in ein



überzuführen, wenn man die Lösung des Bromhydrats mit Natriumnitrit versetzt und mit Essigsäure ansäuert; dabei entsteht sofort eine Emulsion, die bald zu Krystallen sich verdichtet und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157—158° anschießt.

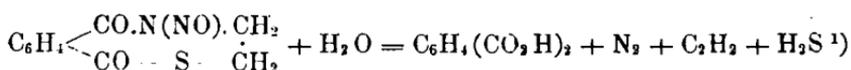
0.1349 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{10}H_8N_2SO_3$. Ber. N 11.87. Gef. N 11.54.

1) S. Gabriel, B. 38, 2398 [1905].

Durch längeres Kochen mit Alkohol wird die Nitrosoverbindung unter Regenerierung der Schwefelbase zersetzt, ebenso beim Kochen mit Salzsäure, wobei nitrose Gase entweichen.

Gleich dem Nitrosoderivat der schwefelfreien Iminbase wird ferner der schwefelhaltige Nitrosokörper beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge unter lebhaftem Schäumen zersetzt und zwar besteht das entweichende Gas ebenfalls aus Stickstoff und Acetylen, so daß man den Zerfall durch die Gleichung



ausdrücken kann.

Die Zersetzung spielt sich indes zum Teil auch in anderer Weise ab, denn dem Stickstoff und Acetylen sind sehr geringe Mengen einer flüchtigen Schwefelverbindung beigemischt. Letztere verwandelt sich in Berührung mit starker Kalilauge in farblose, gelatinöse Häutchen und Flocken.

Ferner gibt sie, in Sublimatlösung geleitet, eine weiße, amorphe Fällung, die auf dem Wasserbade zu einem dunklen Harz wird und daher über Schwefelsäure getrocknet wurde; die Menge betrug nur 0.5 g aus 6 g Nitrosokörper. Die Substanz enthält C, H, S, Hg, Cl und (?) O. Die Analysenzahlen führten zwar zu keiner einfachen Formel, ließen aber erkennen, daß das Verhältnis von C:H:S sich dem Ausdruck 2:4:1 nähert.

Vielleicht liegt also C_2H_4S (Äthylensulfid) vor. Infolge der minimalen Ausbeute mußte auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden.

Sonstiges Verhalten der Base $C_{10}H_9NSO_2$.

Wie früher²⁾ beschrieben worden ist, wird Oxäthylphthalaminsäureanhydrid, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO.NH.CH}_2 \\ \text{CO-O-CH}_2 \end{cases}$,

1. durch Destillation in das isomere Oxäthylphthalimid, $HO.C_2H_4.N:C_8H_4O_2$, verwandelt,

2. durch Kochen mit Wasser zu Aminoäthylphthalestersäure, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO}_2H \\ \text{CO.O.C}_2H_4.NH_2 \end{cases}$, aufgespalten und beim Eindampfen partiell in Oxäthylphthalimid übergeführt,

¹⁾ Die alkalische Lösung gibt nach dem Kochen mit Bleiacetat eine schwarze Fällung.

²⁾ S. Gabriel, B. 38, 2400 f. [1905].

3. durch Halogenwasserstoff in Halogenäthylphthalimid verwandelt neben partieller Spaltung in Halogenalkylamin und Phthalsäure.

Die vorliegende Schwefelbase zeigt dagegen folgendes Verhalten:

1. Sie zerfällt bei der Vakuumdestillation.

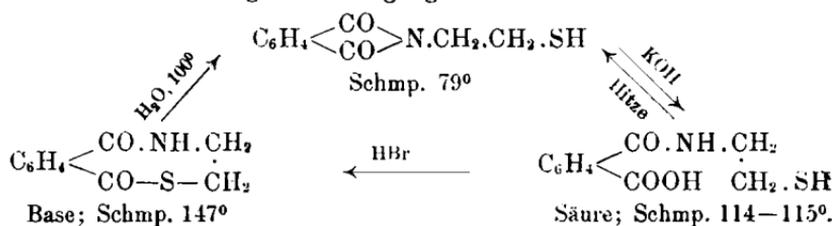
2. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten unverändert wieder ab; erhitzt man die Lösung aber längere Zeit (3/4 Stunden) im Wasserbade, so wird sie trübe unter Abscheidung von Öltröpfchen, die sich beim Abkühlen vermehren, dann erstarren und sich als Mercapto-äthyl-phthalimid vom Schmp. 79° erweisen.

3. Dieselbe Erscheinung ist zu beobachten, wenn man die Schwefelbase mit 10 Tln. 20-proz. Salzsäure am Rückflußkühler 3 Stunden kocht; nur findet letzterenfalls außerdem partielle Spaltung des Produktes in Phthalsäure und Aminomercaptan statt.

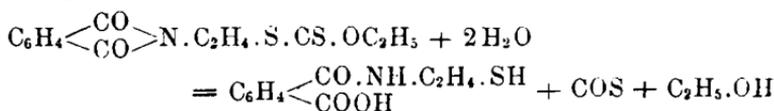
Andererseits läßt sich auch die umgekehrte Wandelung, d. h. die Überführung des Mercapto-äthyl-phthalimids in die isomere Schwefelbase und zwar wie folgt bewerkstelligen.

0.8 g Mercaptoverbindung werden mit 8 ccm *n*-Natron gelöst und eingedampft, dann mit Salzsäure versetzt, wobei eine bald krystallinisch erstarrende Emulsion ausfällt; sie scheidet sich aus wenig heißem Essigester in Krystallkörnern und Blättchen vom Schmp. 114–115° aus und besteht, da sie sich leicht in Ammoniak löst und beim Schmelzen unter Schäumen in das Mercaptophthalimid zurückgeht, zweifellos aus [Mercapto-äthyl]-phthalaminsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$. Wird nun diese Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure ($d = 1.78$) 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung dann im Vakuum verdunstet, so hinterbleibt das oben beschriebene, bei 218° schmelzende Bromhydrat der Schwefelbase.

Man hat also folgende Übergänge:

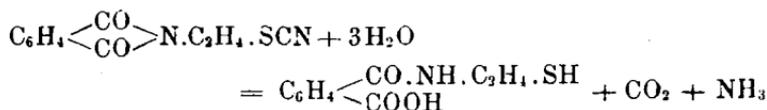


Die beobachtete Überführung der Säure in die Base legt die Vermutung nahe, daß bei der weiter oben beschriebenen Darstellung der Base durch Hydrolyse des Xanthogenesters intermediär die Aminsäure gemäß dem Schema



auftritt.

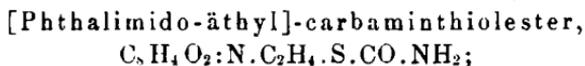
Traf diese Annahme zu, so sollte man bei der Hydrolyse des dem Xanthogenat entsprechenden Rhodanats, d. h. des [Rhodan-äthyl]-phthalimids¹⁾, ebenfalls intermediär die Aminsäure



und dann die Schwefelbase erhalten.

In der Tat ließ sich, als der genannte Rhodankörper mit 10 Thn. Bromwasserstoffsäure 25 Minuten gekocht worden war, in der erkalteten, filtrierten Lösung nach dem Einengen im Vakuum die Anwesenheit der Schwefelbase nachweisen; denn auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure fiel aus der wäßrigen Lösung des Rückstandes das oben beschriebene Nitrosoderivat vom Schmp. 157—158° aus.

Ähnlich dem Rhodankörper, verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure der um 1H₂O reichere



man erhält letzteren, wenn man 1.5 g Rhodankörper in 10 ccm kalter Schwefelsäure gelöst über Nacht stehen läßt, dann Eisbrei zusetzt, die entstandene Fällung auf Ton trocknet und aus 2 ccm Eisessig umkrystallisiert. Er bildet farblose, spitze Nadeln vom Schmp. 149—149.5°.

0.1516 g Subst.: 0.2926 g CO₂, 0.0511 g H₂O.

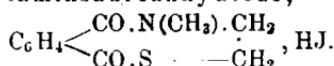
C₁₁H₁₀N₂SO₃. Ber. C 52.80, H 4.00.

Gef. » 52.64, » 3.75.

Auch dieser Thiolester wird, wenn man ihn mit Bromwasserstoffsäure (D. 1.78) auf dem Wasserbade erwärmt, unter Gasentwicklung in die Schwefelbase C₁₀H₉NSO₂ verwandelt.

Methylierung der Base C₁₀H₉NSO₂.

Eine Lösung von 10 g Schwefelbase in 50 ccm heißem Holzgeist wird mit 5 ccm Jodmethyl 2 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt und dann auf etwa 25 ccm eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich derbe, farblose Rhomboeder (10 g) aus; weitere Mengen (4 g) sind aus den Mutterlaugen zu gewinnen. Sie bestehen aus dem Jodhydrat des [Äthyl-mercaptophtalmethylaminsäureanhydrids,



¹⁾ Schmp. 112.5—113.5°; nicht 108° wie Coblenz, B. 24, 2131 [1891], angibt.

0.1491 g Sbst.: 0.1016 g AgJ.

$C_{11}H_{12}NSO_2J$. Ber. J 36.39. Gef J 36.82.

Die Krystalle schmelzen bei 221—222°. Die durchsichtigen Krystalle werden an der Luft trübe. Ferner zerspringen sie, aufs Wasserbad gestellt, zu einem feinen Pulver. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefern sie ein in kaltem Wasser wenig lösliches Hydrat, $C_{11}H_{12}NSO_2, HJ + H_2O$, in langen Nadeln, welches bei 100° alles Wasser wieder abgibt. Sie beginnen partiell bei ca. 209° zu schmelzen und sind bei 221—222° völlig geschmolzen.

0.2341 g Sbst.: 0.1509 g AgJ. — 0.1618 Sbst.: 0.2125 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.3088 g Sbst. verloren bei 100° 0.0144 g H_2O .

$C_{11}H_{12}NSO_2J + H_2O$. Ber. C 35.96, H 3.81, J 34.60, H_2O 4.91.

Gef. » 35.82, » 3.75, » 34.83, » 4.66.

Die Lösung des Salzes gibt, mit pikrinsäurem Natrium versetzt, eine Fällung, die aus siedendem Alkohol in spitzen Rhomben vom Schmp. 188—189° anschießt und das entsprechende Pikrat, $C_{10}H_9NSO_2(CH_3), C_6H_3N_3O_7$, darstellt.

0.1588 g Sbst.: 0.0842 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{14}N_4SO_9$. Ber. S 7.10. Gef. S 7.30.

Versuche, die den Salzen zugrunde liegende Methylbase zu isolieren, schlugen fehl, doch gelang es, eine um 1 Mol. Wasser reichere, saure Substanz, die

[Äthyl-mercapto]-phthalamethylaminsäure,
 $C_6H_4(COOH).CO.N(CH_3).C_2H_5.SH$,

wie folgt zu isolieren.

Man versetzt das Hydrat des Jodmethylats (1.75 g) mit 10 ccm *n*-Natron und dampft die klare Lösung auf dem Wasserbade stark ein, fügt dann nach dem Erkalten langsam 5 ccm *n*-Salzsäure hinzu, wobei sich ein bald krystallinisch erstarrendes Gerinnsel abscheidet (1.1 g). Seine Lösung in ca. 3 ccm heißem Holzgeist liefert beim Stehen über Nacht flache Täfelchen, die als Kruste fest an der Gefäßwandung haften. Die Substanz löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, nicht in verdünnten Säuren und schmilzt bei 167—168°.

0.1609 g Sbst.: 0.1524 g $BaSO_4$. — 0.1641 g Sbst.: 0.3327 g CO_2 , 0.0815 g H_2O .

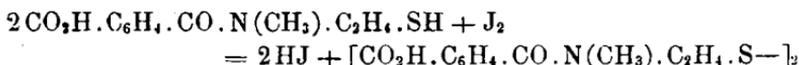
$C_{11}H_{13}NSO_3$. Ber. C 55.24, H 5.44, S 13.39.

Gef. » 55.29, » 5.52, » 13.03.

Ihren Mercaptancharakter verrät die Säure durch ihre Fähigkeit, alkoholische Jodlösung zu entfärben, und zwar verbrauchten

0.2075 g Säure 10.5 ccm. Ber. 11.03 ccm 1-proz. Jodlösung.

Der berechneten Zahl liegt die Gleichung



zugrunde.

Das hiernach entstandene Phthalylderivat eines Methylamido-äthylsulfids wurde nicht isoliert, wohl aber die Base selbst (s. unten).

Durch Kochen der methylierten Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$ mit Acetylchlorid wurde unter Wasserabspaltung die Methylbase regeneriert und als Pikrat vom Schmp. 188° nachgewiesen.

Beim längeren Kochen mit Wasser geht die schwefelhaltige Säure allmählich in Lösung, scheidet sich aber beim Eindampfen nicht mehr ab; vielmehr bleibt ein wasserlöslicher Sirup, der offenbar das durch Hydrolyse entstandene phthalsäure Methylamino-äthyl-mercaptan, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH}$, enthält, denn aus seiner wäßrigen Lösung wird durch Salzsäure Phthalsäure gefällt.

Bequemer bereitet man sich das

[β -Methylamino-äthyl]-mercaptan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH}$,

in der Weise, daß man das oben erwähnte Jodhydrat der Methylbase (4.5 g) mit 25 ccm 20-proz. Salzsäure 3 Stunden auf 170° erhitzt, wobei sich Phthalsäure abscheidet. Der Rohrinhalt wird nun mit Alkali übersättigt und mit Dampf so lange abgeblasen, als das Destillat alkalisch reagiert. Zur Neutralisation verbraucht es ca. 8.5 ccm (ber. 13.3 ccm) n -Salzsäure und wird nun eingedampft. Es bleibt ein Sirup (A), der im Exsiccator zu einer äußerst hygroskopischen Krystallmasse erstarrt, den charakteristischen, bitter kratzenden Geschmack der Aminomercaptane zeigt und als Mercaptan Jodlösung entfärbt.

Zur Charakterisierung der Base wurde der Sirup in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer lauwarmen Lösung von 1.8 g Pikrinsäure in 8 ccm n -Natron + 24 ccm Wasser versetzt, wonach beim Erkalten flache, gelbe Tafeln eines Pikrats, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH}, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, vom Schmp. $90-91^\circ$ (bei 87° sinternd) sich abschieden.

0.1637 g Sbst.: 0.1207 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_7$. Ber. S 10.00. Gef. S 10.14.

Aus dem Filtrat des Pikrats fällt beim mehrtägigem Stehen an der Luft allmählich ein viel höher (157°) schmelzendes Pikrat, welches der entsprechenden Disulfidbase angehört.

Man gewinnt diese, d. i.

Di-[β -methylamino-äthyl]-disulfid, $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S—}]_2$,
schneller wie folgt.

Der vorher erwähnte Sirup A wird in wäßriger Lösung so lange mit gepulvertem Jod versetzt, bis es sich nicht mehr unter Entfärbung

löst, dann übersättigt man stark mit Alkali und schüttelt die entstandene Emulsion mit Äther aus. Beim Verdunsten hinterläßt er ein farbloses Öl (0.6 g) von Fettamingeruch, das sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst und, mit Salzsäure eingedampft, eine Krystallmasse liefert. Sie besteht aus dem Chlorhydrat, $[\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$, und schießt aus 50 ccm absolutem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 204—205° an.

0.1375 g Sbst.: 0.1577 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 28.06. Gef. Cl 28.36.

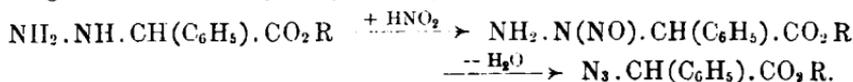
Das zugehörige Pikrat fällt in flachen Nadeln vom Schmp. 157—158° aus.

213. August Darapsky und Moreshwar Prabhakar: Zur Reduktion des Diazoessigesters.

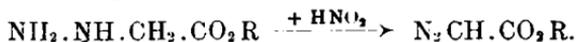
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Mai 1912.)

Wie der eine von uns¹⁾ fand, liefert salzsaurer Hydrazinophenyl-essigester mit Natriumnitrit Nitroso-hydrazinophenyl-essigester, welcher letzterer beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in den auf anderem Wege bereits von Forster und Müller²⁾ dargestellten Azido-phenyl-essigester übergeht:



Nach früheren Beobachtungen von W. Traube und Hoffa³⁾ verläuft beim Hydrazino-essigester die Reaktion in anderem Sinne: Beim Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren entstand nicht der erwartete Azido-essigester, sondern Diazo-essigester:



Diese auffällige Verschiedenheit im Verhalten der Hydrazino-essigsäure und ihres Phenylderivates veranlaßte uns zu einer nochmaligen näheren Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazino-essigester.

Nun ist die Darstellung der Hydrazino-fettsäuren nach dem Verfahren von W. Traube⁴⁾ durch Reduktion der Isonitramin-

¹⁾ Darapsky, Ch. Z. 34, 1280 [1910]; Z. Ang. 23, 2320 [1910].

²⁾ Soc. 97, 138 [1910]. ³⁾ B. 31, 164 [1898].

⁴⁾ B. 29, 667, 670, 2729 [1896]; 31, 162 [1898].