

Weißer Nadeln vom Schmp. 172°, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich.

Die Analyse hat Zahlen ergeben, die dafür sprechen, daß neben der Carbäthoxygruppe noch 2 Atome Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden sind. ($C_{10}H_5O_3Cl_3$. Ber. Cl 38.07. Gef. Cl 38.17)¹⁾.

59. August Albert: Über Thioamide.

[Aus dem Chemisch-techn. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. März 1915.)

Die schwefelhaltigen Analoga der Säureamide, die Thioamide ($R.C(:S).NH_2$) entstehen durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung an Säurenitrile. Während solche Schwefelwasserstoff-Anlagerungsprodukte an Säurenitrile seit einer Reihe von Jahren bekannt sind²⁾, sind Thioamide aus Oxysäurenitrilen bisher noch nicht beschrieben.

α -Oxysäurenitrile sind durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone leicht zu erhalten. Schützt man die durch Blausäure-Anlagerung mitentstandene Hydroxylgruppe durch einen Säurerest, beispielsweise durch eine Acetyl- oder Benzoylgruppe gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so addiert sich der Schwefelwasserstoff in glatter Reaktion an die ungesättigte Nitrilgruppe an, und man erhält aus Cyanhydrinen von Aldehyden Thioamide folgender Konstitution: $R.CH(O.CO.CH_3)C(:S).NH_2$, wobei R aliphatischer oder aromatischer Natur sein kann³⁾. Der Schwefelwasserstoff lagert sich an acylierte α -Oxysäurenitrile, bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel meist schon in der Kälte an. Enthalten jedoch die Oxynitrile gegen Schwe-

¹⁾ Da das aus den beiden Schwefelverbindungen erhaltene Chlorprodukt augenscheinlich ein Derivat des α -Carbäthoxy-naphthols ist, so ist auch dieses der Einwirkung von Chlor unterworfen. Bei erschöpfender Chlorierung in Chloroformlösung (Kältemischung) liefert das α -Carbäthoxy-naphthol tatsächlich eine Verbindung, welche der oben beschriebenen ähnlich ist, sie krystallisiert in Blättchen, schmilzt bei 126–127° und entspricht der Formel $C_{12}H_8O_3Cl_4$. (Ber. C 44.09, H 2.28, Cl 40.08. Gef. C 43.51, H. 3.57, Cl 39.36, 39.77). Beim Behandeln mit Alkali wird außer der Carbäthoxygruppe auch Chlor abgespalten; das Verseifungsprodukt läßt sich in Eisessiglösung durch Salpetersäure und durch Chromsäure zu einem dunkelgelben Chinon oxydieren, das ein in schönen, dunkelroten Nadeln krystallisierendes Anilid (Schmp. 209°) liefert (vergl. auch die Einleitung).

²⁾ Vergl. beispielsweise B. 11, 340 [1878]; A. 192, 46; B. 23, 158 [1890].

³⁾ Vergl. D. R.-P. 259502 [1911].

felammonium empfindliche Gruppen, beispielsweise eine Nitrogruppe, so arbeitet man besser mit Thioessigsäure oder mit thioessigsäurem Ammonium. Die meisten der so dargestellten Thioamide zeigen mit Benzophenonchlorid die für die Thioamide charakteristische blaue Farbreaktion.

α-[Acetyl-oxy]-isobuttersäure-thioamid,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CS}.\text{NH}_2$.

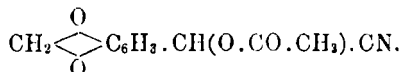
4 g acetyliertes Aceton-cyanhydrin (aus Aceton-cyanhydrin und Acetylchlorid¹⁾, Sdp. 180—181° bei 715 mm) werden in 12 ccm Benzol gelöst und die gut eisgekühlte Lösung mit 4 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak versetzt. Unter Eiskühlung wird ein trockner Schwefelwasserstoffstrom in die Lösung geleitet, wobei sich schnee-weiße Krystalle von Ammoniumsulfhydrat ausscheiden. Sobald die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, schüttelt man das gut verschlossene Gefäß bei guter Kühlung einige Stunden und läßt an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Die meist klare schwachgelbe Lösung hat mitunter schon geringe Mengen des Thioamids in großen prismatischen farblosen Tafeln ausgeschieden. Beim Oeffnen des Gefäßes ist deutlich Mercaptangeruch wahrnehmbar. Die Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Benzols das Thioamid in farblosen krystallinischen Blättern. Ausbeute 2.6 g, das sind 50% der Theorie. Der Rest ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das stark die Benzophenonreaktion zeigt. Mit seiner Aufklärung bin ich noch beschäftigt. Aus Benzol krystallisiert schmilzt das Produkt bei 123°. In heißem Wasser ist das Thioamid löslich und fällt beim Abkühlen krystallisiert wieder aus.

0.1365 g Stbst.: 0.2239 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₆H₁₁O₂NS. Ber. C 44.72, H 6.83.

Gef. » 44.74, » 6.61.

3.4-Methylendioxy-acetyl-mandelsäurenitril,



Das 3.4-Methylendioxy-mandelsäurenitril wurde bisher über die Bisulfidverbindung des Aldehyds²⁾ dargestellt. Es läßt sich aber bequemer aus dem Aldehyd direkt mit nascierender Blausäure herstellen:

20 g Cyankalium werden mit 30 g Piperonal in einer Reibschale innig verrieben. Man gibt dieses Gemisch in einen geräumigen Kolben, übergießt

¹⁾ C. 1898 II, 661.

²⁾ Soc. 95, 552 [1909]; C. 1909, I, 1927.

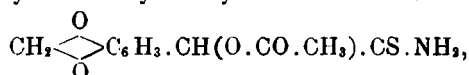
es mit 40 ccm Wasser und läßt unter tüchtigem Rühren und guter Eiskühlung 30 ccm konzentrierte Salzsäure zutropfen. Das Piperonal macht einem gelbgefärbten Öle Platz. Es ist das Methylendioxy-mandelsäurenitril. Man führt es ohne weitere Reinigung in die Acetylverbindung über, indem man das Öl in der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid löst und die Lösung mit etwa 7 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum hinterbleibt die Acetylverbindung als ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Produkt. Es ist in Benzol leicht, in Ligroin unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in prismatischen Täfelchen. Schmp. 71°. Die Ausbeute beträgt 85 % auf Piperonal bezogen.

0.1666 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1360 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 726 mm).

C₁₁H₉O₄N. Ber. C 60.27, H 4.11, N 6.41.

Gef. » 60.25, » 4.20, » 6.68.

3.4-Methylen-dioxy-acetyl-mandelsäure-thioamid,



dargestellt nach der oben beschriebenen Methode, krystallisiert aus Alkohol in spitzen Nadeln vom Schmp. 145°, unlöslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 87 % bezogen auf acetyliertes Nitril.

0.1360 g Sbst.: 0.2588 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄NS. Ber. C 52.17, H 4.34.

Gef. » 51.90, » 4.36.

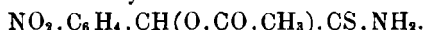
Acetyl-mandelsäure-thioamid, C₆H₅·CH(O·CO·CH₃)CS·NH₂,
aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff: Schmp. 105°.

33.37 mg Sbst.: 70.3 mg CO₂, 15.4 mg H₂O.

C₁₀H₁₁O₂NS. Ber. C 57.42, H 5.26.

Gef. » 57.46, » 5.16.

o-Nitro-acetyl-mandelsäure-thioamid,



2 g *o*-Nitro-acetyl-mandelsäurenitril¹⁾ werden in 20 ccm Benzol gelöst und 1.5 ccm Thio-essigsäure zugegeben, am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Thioamid in

¹⁾ B. 37, 948 [1904]; 39, 2336 [1906]. Über einige neue Darstellungsweisen von Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen und deren Derivate hoffe ich in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift Näheres zu berichten. (Vergl. meine Habilitationsschrift.)

farblosen Krystallen aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch beträchtliche Mengen des Thioamids, nach Zugabe von Thioessigsäure und abermaligem 2-stündigem Kochen. Aus Alkohol breite Tafeln vom Schmp. 145°.

0.1558 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 13.1 ccm N (25°, 714 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂S. Ber. C 47.24, H 3.97, N 11.02.

Gef. » 47.12, » 4.13, » 11.02.

Zur Darstellung des letztgenannten Produktes verfährt man aber besser folgendermaßen: 2 g *o*-Nitro-acetyl- oder -benzoyl-mandelsäurenitril werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 3.5 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks versetzt. Unter Kühlung und gutem Schütteln wird 3 Minuten lang ein trockner Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wobei sich Ammoniumsulfide ausscheiden. Nun werden 3.5 ccm Thioessigsäure zugegeben und das Gefäß gut verschlossen an einem kühlen Ort stehen gelassen. Die Ausscheidung von Ammoniumsulfid hat sich nach Zugabe von Thioessigsäure sofort gelöst und ein Öl hat sich ausgeschieden. Nach 1/2-stündigem Stehen fallen weiße krystallinische Teile aus, die mit der Zeit das ganze Gefäß ausfüllen. Nach 24-stündigem Stehen saugt man ab und trocknet auf Ton. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Fällen mit Ligroin noch geringe Mengen gewinnen. Die Ausbeute ist nahezu 100 %.

o-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid,
NO₂.C₆H₄.CH(O.CO.C₆H₅).CS.NH₂.

In gleicher Weise aus dem *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril dargestellt, ist in Benzol schwer löslich, krystallisiert aus Alkohol, besser aus Eisessig in langen, sehr regelmäßigen rechteckigen schmalen Tafeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung 173°.

32.05 mg Sbst.: 67.0 mg CO₂, 11.8 mg H₂O. — 30.25 mg Sbst.: 22.38 mg BaSO₄.

C₁₅H₁₂O₄N₂S. Ber. C 56.96, H 3.80, S 10.13.

Gef. » 57.01, » 4.12, » 10.16.

Die Darstellung weiterer Thioamide und deren Derivate, insbesondere der β-, γ- usw. Oxysäuren behalte ich mir vor.