

I. 0.1921 g gaben 0.1502 g Chlorsilber.

II. 0.1826 g gaben 23.6 ccm Stickstoff bei 9.5° und 757.5 mm Barom.

Ber. für C ₆ H ₅ . NH. NH. CO. CH ₂ Cl	Gefunden
Cl 19.22	19.34 pCt.
N 15.18	15.46 >

Da dieser Körper sich bereits beim Kochen mit Wasser zersetzt, so gelang es uns hier nicht, das gewünschte Oxydationsproduct zu erhalten. Es scheint vielmehr, als ob das Chloratom mit einem Orthowasserstoffatom des Benzolkernes unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes austritt. Mit der Untersuchung dieser Reaction sind wir beschäftigt.

Wir haben dann fernerhin auch andere Derivate des Hydrazins der Oxydation unterworfen, so z. B. das Reactionsproduct von Chlor-kohlensäureäthyläther auf Phenylhydrazin. Auch dieses giebt leicht ein Oxydationsproduct, welches sich vom Diphenylhydrazin ableitet. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°.

0.1644 g gaben 15.8 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Barom.

Ber. für (C ₆ H ₅) ₂ . N. NH. COOC ₂ H ₅	Gefunden
N 10.94	11.14 pCt.

Auch in der Reihe des Naphtalins liess sich der gleiche Oxydationsvorgang durchführen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

159. L. Gattermann und O. Neuberg: Eine Synthese des Dehydrothiotoluidins.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Dehydrothiotoluidins ist von W. Pfitzinger und dem Einen von uns dadurch ermittelt, dass wir jenen Körper in der Kalischmelze in Substanzen von bekannter Constitution zerlegten und ausserdem ein Derivat desselben, welches durch Ersatz der Amidogruppe des Dehydrothiotoluidins durch Wasserstoff entsteht, mit Hülfe durchsichtiger Reactionen synthetisch aufbauten.¹⁾ Da, wie aus zahlreichen Patentschriften hervorgeht, sowohl das Primulin selbst wie überhaupt die Einwirkungsproducte von Schwefel auf aro-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1063.

matische Basen fortdauernd das Interesse der technischen Chemiker in Anspruch nehmen, so schien es uns wünschenswerth, die für das Dehydrothiotoluidin aufgestellte Constitutionsformel dadurch noch zu erhärten, dass wir jenes selbst nach einer neuen Methode, aus welcher die Constitution unzweideutig hervorgeht, synthetisch darstellten. Wir gingen zu diesem Zwecke von dem *p*-Nitrobenz-*p*-toluid



aus, in welchem zunächst der Carbonylsauerstoff durch Schwefel zu ersetzen war. Dies wurde dadurch erreicht, dass wir zunächst das Amid in das Amidchlorid überführten und dieses entweder durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in das Thioamid verwandelten oder daraus zunächst ein Amidin und aus diesem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff das gleiche Thioamid darstellten. Durch Oxydation des so erhaltenen Thioamides erhielten wir die dem Dehydrothiotoluidin entsprechende Nitroverbindung, welche wir durch Reduction in jenes selbst überführten.

Das

p-Nitrobenztoluid

wurde durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf *p*-Toluidin dargestellt. Wir vermischten zu diesem Zwecke die ätherischen Lösungen von 1 Molekulargewicht Nitrobenzoylchlorid und 2 Molekulargewichten *p*-Toluidin, indem wir, um die heftige Reaction zu mildern, dabei mit kaltem Wasser kühlten. Um das Nitrobenztoluid rein zu gewinnen, dampften wir von dem Reactionsgemisch den Aether ab und behandelten den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Toluidins zunächst mit verdünnter Salzsäure und darauf zur Entfernung des nicht angegriffenen Chlorids resp. der aus diesem entstandenen *p*-Nitrobenzoësäure mit Sodalösung. Das rohe Nitrobenztoluid wurde aus Alkohol, in dem es in der Wärme mässig leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisiert und so in Form von hellgelben Nadeln, welche bei 197° schmelzen, erhalten. Eine Analyse ergab:

0.2078 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm Barom. 20.7 ccm Stickstoff.

Berechnet

für $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$	Gefunden
N 10.94	11.03 pCt.

Amidchlorid des Nitrobenztoluids.

Aequimolekulare Mengen des Nitrobenztoluids und fein zerriebenen Phosphorpentachlorids wurden in einem geräumigen Fractionirkolben mit einander vermischt, wobei in der Kälte zunächst keine Reaction eintrat.

Erwärmte man jedoch vorsichtig mit freier Flamme, so tritt nach kurzer Zeit Verflüssigung des Reactionsgemisches ein und ein gelindes Sieden zeigt die Reaction an. Ist diese beendet, so destillirt man das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vacuum ab. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Rückstand wurde in trocknem Aether gelöst und die Lösung einige Stunden in einem Vacuum-exiccator, der fortwährend durch die Wasserstrahlpumpe evaciirt wurde, über Schwefelsäure stehen gelassen. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich dann grosse goldgelbe Prismen ab, welche bei 119° schmelzen, im Exsiccatore längere Zeit haltbar sind, an feuchter Luft sich jedoch bald trüben und zersetzen.

Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass in dem beschriebenen Körper nicht das erwartete Imidchlorid, sondern ein Amidchlorid vorlag.

0.183 g lieferten 0.17 g Chlorsilber.

Berechnet

für $C_6H_4 < NO_2$	$CCl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	Gefunden
Cl	22.83	22.95 pCt.

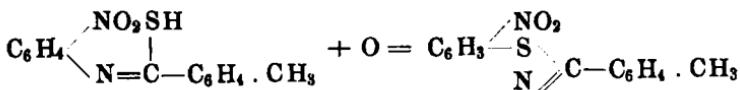
Thio-Nitrobenztoluid.

Die Umwandlung des Amidchlorides in das Thioderivat ist uns nur sehr unvollständig gelungen. Leitet man in die Lösung des Chlorides in Benzol trocknen Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich nur eine kleine Quantität des Thioamides in Form einer gelblichen rothen Kruste ab. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit verdünnter Natronlauge verrieben und damit einige Zeit in Berührung gelassen. Beim Filtriren erhält man eine klare gelbe Lösung des Natronsalzes, welche auf Zusatz von Säuren einen flockigen Niederschlag des freien Thioamides abscheidet. Auch noch in etwas anderer Weise versuchten wir die Umwandlung des Chlorids in das Thioamid auszuführen. Wir versetzten die ätherische Lösung des Ersteren mit der theoretischen Menge von alkoholischem Schwefelnatrium, erwärmen kurze Zeit auf dem Wasserbade und dampften schliesslich den Aether und Alkohol ab. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben und wir gewannen so wie vorher eine klare gelbe Lösung des Natronsalzes, welche sich vollkommen wie die auf dem ersten Wege erhaltene verhielt. Da die Ausbeute an Thioamid eine sehr unbefriedigende war und der Körper an und für sich uns nicht besonders interessirte, so verarbeiteten wir denselben sofort auf Dehydrothiotoluidin.

Dehydrothiotoluidin.

Die Oxydation des Thioamides wurde nach der Methode von Jacobson mit Ferricyankalium ausgeführt. Die alkalische Lösung

des Ersteren wurde in der Kälte in eine 20 procentige Ferricyankaliumlösung eingetragen und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen. Es schied sich hierbei sofort ein gelbrother Körper ab, dessen Menge bei längerem Stehen noch zunahm. Aus Eisessig konnte er in Form von gelbrothen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ohne Zweifel lag hier die dem Dehydrothiotoluidin entsprechende Nitroverbindung vor, welche nach folgender Gleichung entstanden war:



Da uns in Folge der schlechten Ausbeuten an Thioamid auch von diesem Körper keine grösseren Mengen zu Gebote standen, so führten wir denselben direct in sein Amidoderivat über, welches unserer Anschauung nach mit dem Dehydrothiotoluidin identisch sein musste. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrokörper mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und die Base durch Alkali aus der sauren Lösung ausgefällt. Da dieselbe so nicht krystallisirt erhalten werden konnte, so unterwarfen wir sie zur Reinigung der Destillation und erhielten sie hiernach aus Alkohol in Form gelber Nadeln, die sich durch die charakteristische Fluorescenz ihrer Lösung sowie durch ihren Schmelzpunkt als Dehydrothiotoluidin erwiesen.

Die Umwandlung des Amidchlorides in die Thioverbindung haben wir noch auf einem andern Wege ausgeführt, indem wir nämlich ersteres zunächst in ein Amidin und dieses dann durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff nach Bernthsen's Methode in das Thioamid verwandelten.

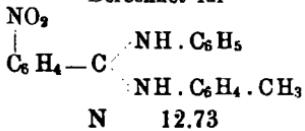
Amidchlorid und Anilin.

Bei unseren ersten diesbezüglichen Versuchen liessen wir Anilin auf das Chlorid einwirken. Bereits beim Vermischen beider Körper tritt eine lebhafte Reaction ein, welche durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmern auf 150° vollendet wurde. Das Reactionsgemisch wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von etwas überschüssigem Anilin und salzaurem Anilin befreit und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, welche bei 260° schmolzen.

Die Analyse ergab:

0.1730 g Substanz gaben bei 15° und 763 mm Barom. 18.7 ccm. Stickstoff.

Berechnet für



Gefunden

12.70 pCt.

Da es uns bei der Natur dieses Körpers nicht ausgeschlossen erschien, dass bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Folge einer Umlagerung nicht der Anilinrest sondern möglicherweise der Toluidinrest abgespalten werden konnte so zogen wir es vor, um diese Möglichkeit auszuschliessen, ein *p*-Tolylamid darzustellen und aus diesem das Thioamid zu gewinnen.

Amidchlorid und *p*-Toluidin.

Die Reaction zwischen dem Amidchlorid und *p*-Toluidin wurde in gleicher Weise wie soeben beschrieben ausgeführt. Das Amidin, welches in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, kry stallisiert aus Alkohol in glänzenden Krystallen, die gegen 300° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.1848 g Substanz lieferten bei 11° und 756 mm Barom. 18.8 ccm Stickstoff.

Berechnet für		Gefunden
NO ₂	N . C ₆ H ₄ . CH ₃	
C ₆ H ₄ .	NH . C ₆ H ₄ . CH ₃	
N	12.17	12.1 pCt.

Amidin und Schwefelkohlenstoff.

5 g des Amidins wurden mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre 2 Tage auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt, wobei das neben dem Thioamid entstandene Tolylsenföl überging. Der Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, wie oben bereits beschrieben, die alkalische Lösung der Oxydation und das hierbei erhaltene Product der Reduction unterworfen. Auch auf diesem Wege erhielten wir, wie zu erwarten, einen Körper, der sich in allen Eigenschaften als Dehydrothiotoluidin erwies. Wenn gleich einige der beschriebenen Reactionen auch nur wenig glatt verlaufen, so darf die neue Synthese des Dehydrothiotoluidins doch immerhin als ein weiterer Beweis für die von uns aufgestellte Formel jenes Körpers angesehen werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.