

ergaben, indem dem Product stets etwas Ammoniumsulfat beigemengt war; es lässt sich eben bei der Operation der vollkommene Ausschluss von Feuchtigkeit nicht erreichen. Bei zwei Analysen wurden 50 und 51 pCt. Schwefelsäure gefunden, während sich für die Formel $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH(H_2SO_4)$ 48.27 pCt. berechnen; in Uebereinstimmung damit zeigte auch die Stickstoffbestimmung einen um ca. 1 pCt. zu hohen Gehalt an Stickstoff.

Das Benzylidenimidsulfat gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem Chlorhydrat. Uebergiesst man das Product mit Wasser, so scheidet sich der Benzaldehyd erst nach einiger Zeit ab, der Zerfall erfolgt also nicht so momentan wie beim salzauren Salz. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Salz röthlich; es schmilzt bei 144° . — Das Chlorhydrat kann übrigens auch nach derselben Methode wie das Sulfat gewonnen werden, jedoch enthält das hierbei resultirende Product mehr oder weniger Salmiak.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Bildung des Sulfats auch erfolgt, wenn der Eisessig die entsprechende Menge Wasser enthält, jedoch weniger glatt, indem gleichzeitig neben der Spaltung des Hydrobenzamids in Benzylidenimidsalz und Aldehyd auch eine solche des Salzes in Aldehyd und schwefelsaures Ammon einhergeht.

400. M. Busch und Alfred Stern: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

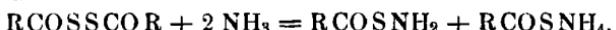
(Eingegangen am 13. August.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Dithiobiazolondisulfide gegen Ammoniak und Amine¹⁾ liess es naturgemäss wünschenswerth erscheinen, auch andere Disulfide nach dieser Richtung hin zu untersuchen; war doch nach den mitgetheilten Beobachtungen die Möglichkeit gegeben, auf diesem Wege eine allgemein ausführbare Synthese substituirter Hydrosulfamine zu finden. Wenn sich nun auch das gewünschte Ziel — um dies gleich vorauszuschicken — nicht erreichen liess, so liefern die Versuche doch einen Beitrag zur Kenntniss der Disulfide, und sei es uns deshalb gestattet, das Ergebniss hier kurz mitzutheilen.

Zunächst konnten wir einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten zwischen den aus eigentlichen Mercaptanen und den aus Thiocarbonsäuren entstehenden Disulfiden constatiren. Während erstere, die Alkyldisulfide, überhaupt nicht oder erst bei sehr hoher

¹⁾ Vergl. die vorletzte Abhandlung.

Temperatur von Ammoniak und Aminbasen angegriffen werden, zeigen letztere, die Acyldisulfide, die gleiche Reactionsfähigkeit wie die Biazolondisulfide. Thatsächlich dürfte auch die Einwirkung der Basen auf die Disulfide der Thio- und Dithiocarbonsäuren wohl analog wie beim Phenylditbiobiazolondisulfid erfolgen, also entsprechend der Gleichung



Es ist uns jedoch in keinem Falle gelungen, des acylierten Hydro-sulfamins habhaft zu werden, da dasselbe im Momente der Entstehung unter Abscheidung von Schwefel zerfällt; man erhält nämlich als Reactionsprodukte neben dem Ammoniaksalz der Thiocarbonsäure stets Säureamid und Schwefel. Der Process vollzieht sich also ganz in der von Debus beim Aethyldioxsulfocarbonat beobachteten Weise:

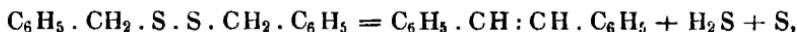


Dass in der ersten Phase der Reaction das entsprechende Hydro-sulfaminderivat entsteht, darf nach den Erfahrungen beim Phenyl-dithiobiazolondisulfid wohl angenommen werden. Gleichzeitig geben uns aber die vorstehenden Versuche eine Erklärung an die Hand für die eigenthümliche Thatsache, dass die Bildung der Hydrosulfamine grade bei den Dithiobiazolondisulfiden und nur bei diesen erfolgt. Dieselben nehmen gleichsam eine Mittelstellung zwischen den Alkyl- und den Acyldisulfiden ein: Als Derivate der Sulfocarbazinsäuren stehen sie den Disulfiden der Säureradikale nahe, während sie als Mercaptanabkömmlinge des Biazolons die Eigenschaften der Alkyl-disulfide besitzen. So ist ihnen einerseits die Reactionsfähigkeit der Acyldisulfide gegenüber den Aminbasen geblieben, anderseits kommt aber auch das Wesen der ringsförmigen Atomgruppierung zum Ausdruck, vermöge deren der Schwefel so fest gebunden ist, dass einem Zerfall des Hydrosulfamins in Schwefel und Amid vorgebeugt wird.

Experimentelles.

Um sowohl das Disulfid eines Thiophenole wie eines Thio-alkohols in dem Verhalten gegen Ammoniak zu prüfen, wurden das Phenyldisulfid und das Benzyldisulfid zur Untersuchung herangezogen. Das Phenyldisulfid, welches nach der Leuckart'schen Methode aus Anilin gewonnen wurde, wird von alkoholischem Ammoniak weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen angegriffen, auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr konnte bis zu 240° keine Veränderung wahrgenommen werden; als die Temperatur über diese Grenze gesteigert wurde, fand eine vollkommene Zersetzung unter Bildung übelriechender Schmieren statt. Dasselbe Resultat lieferten Versuche, die mit Anilin ausgeführt wurden.

Beim Benzoyldisulfid beobachteten wir dieselbe Indifferenz gegen die fraglichen Agentien. Schliesslich konnten wir bei einem Versuch, bei welchem das Disulfid über 250° mit alkoholischem Ammoniak erhitzt worden war, aus dem wenig erquicklichen Reactionsproduct geringe Mengen Stilben isoliren, deren Bildung jedenfalls nach folgender Gleichung stattgefunden haben muss.



Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf einige Disulfide von Thiocarbonsäuren. Obwohl das Acetyl-disulfid leicht zugänglich ist, so erwies sich dasselbe in Folge des leicht eintretenden Zerfalls in Schwefel und Thioessigsäure von vornherein für die in Frage stehenden Versuche als ungeeignet. Es wurde deshalb das weit beständiger Benzoyldisulfid gewählt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoyldisulfid.

Das Disulfid wird beim Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak bereits in der Kälte gelöst; die nach kurzer Zeit beginnende Abscheidung von Schwefel zeigt, dass schon ein Zerfall im Sinne der oben angeführten Gleichung eingetreten ist.

Der Versuch wurde dann weiter in der Weise angestellt, dass wir das Disulfid in Chloroform lösten und gasförmiges Ammoniak in die Lösung einleiteten. Dabei fiel sofort ein Product in glänzenden Schuppen aus; dieselben lösen sich leicht in Wasser, aus der wässrigen Lösung wird durch Mineralsäuren Thiobenzoësäure als dickflüssiges, bald erstarrendes Oel gefällt, ein Zeichen, dass das Ammoniaksalz dieser Säure vorliegt. Das Salz schmilzt bei 118°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSNH}_4$.

Procente: N 9.03.

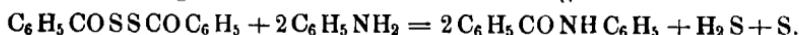
Gef. » » 8.88.

Die von dem ebengenannten Salz abfiltrirte Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche Krystallmasse, die sich als ein Gemenge von Schwefel und Benzamid erwies, deren Trennung sich mit Hülfe von Alkohol leicht bewerkstelligen liess.

Benzoyldisulfid und Anilin.

Das Disulfid wurde in Benzol suspendirt, die für 2 Mol. berechnete Menge Anilin hinzugefügt und nun gelinde erwärmt; dabei ging das Disulfid in Lösung, während sich zugleich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisierte ein weisses, glänzendes Product aus, das sich durch seinen Schmelzpunkt (162°) wie seine übrigen Eigenschaften als Benzanilid kennzeichnete. Beim Eindampfen des Filtrates blieb ein Gemenge von Benzanilid und Schwefel zurück, welches wie bei

dem vorigen Versuche durch Alkohol getrennt wurde. Der Verlauf des Prozesses gestaltet sich hier demnach in folgender Weise:



Ganz analog reagiert Benzoyldisulfid z. B. mit β -Naphtylamin; es resultieren Schwefel und Benznaphtalid.

Schliesslich haben wir noch das

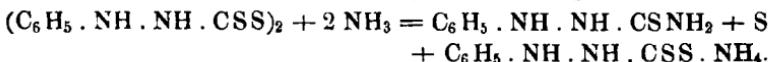
Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSS})_2$, dargestellt, da in Anbetracht der Beziehungen desselben zum Phenyl-dithiobiazolondisulfid es wünschenswerth war, auch dessen Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak kennen zu lernen. Das genannte Disulfid gewannen wir, indem wir die Lösung des phenylsulfocarbazinsauren Kaliums mit alkoholischer Jodlösung versetzten; dabei fällt sofort ein gelbes Product aus, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht aus den gebräuchlichen Solventien umkristallisiren lässt, obendrein bemerkten wir, dass dasselbe beim Erwärmen einer partiellen Zersetzung unterworfen ist. Da die Analyse des Rohproductes jedoch auf eine dem oben genannten Disulfid entsprechende Zusammensetzung hinwies, so liess sich die Substanz ohne Bedenken für den unten angeführten Versuch verwenden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4$.

Procente N 15.30.

Gef. » » 15.12.

Das vorstehende Disulfid wird von alkoholischem Ammoniak bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelöst; die auf Zusatz von Wasser sich stark trübende Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug lieferte beim Verdunsten des Lösungsmittels ein krystallinisches Product, welches beim Behandeln mit siedendem Alkohol zum Theil in Lösung ging, der unlösliche Rückstand war Schwefel. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte beim Erkalten ein Product aus, das bei 200° schmolz und sich identisch erwies mit Phenylsulfosemicarbazid; es ist also auch in diesem Falle die analoge Spaltung wie beim Benzoyldisulfid erfolgt:



Das Ammoniaksalz der Phenylsulfocarbazinsäure ist in der mit Aether extrahirten wässrigen Lösung enthalten, aus welcher deshalb durch Zusatz von Mineralsäuren die Carbazinsäure gefällt wird.