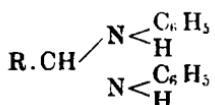


103. A. Eibner: Ueber ein halogensubstituirtes Amino-  
mercaptan.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der  
technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. März 1901.)

In einer vor ca. zwei Jahren erschienenen Arbeit über Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde<sup>1)</sup> erwähnte ich, dass es mir damals weder nach den älteren Methoden der Acylirung, noch nach derjenigen von Deninger<sup>2)</sup> gelungen war, aus den genannten, von mir erhaltenen Verbindungen von der Form.



organische Säurederivate darzustellen. Es war stets Spaltung des Moleküls unter Bildung des betr. Anilides eingetreten.

Die Anwendung von Thioessigsäure als Acylierungsmittel nach Pawlewsky<sup>3)</sup> jedoch, die auf der äusserst leichten Abtrennung der Gruppe (SH) in dieser Säure beruht, lieferte in einem Falle, wenn auch nicht das erwartete Acylderivat, so doch an dessen Stelle eine neue Verbindung, die vielleicht einiges Interesse beanspruchen darf.

Versetzt man das durch Einwirkung von Chloral auf Anilin von Céch<sup>4)</sup> und später von Wallach<sup>5)</sup> dargestellte krystallisirte Trichloräthylidendiphenamin in fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit Thioessigsäure, so beginnt alsbald unter Erwärmung eine kräftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die so lange anhält, bis die Base gelöst ist. Beim Erkalten krystallisiert hierauf, besonders rasch auf Zusatz von wenig Alkohol, eine farblose Nadeln bildende Verbindung aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen, bis zu 5 mm langen, derben und geruchlosen Prismen vom Schmp. 99° erhalten wird.

Der neue Körper ist vollkommen luftbeständig, erleidet aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol geringe Veränderung unter Abscheidung von Schwefel und enthält neben diesem noch Stickstoff und Chlor.

0.2404 g Sbst.: 0.3559 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.4352 g Sbst.: 0.6186 g AgCl. — 0.4016 g Sbst.: 0.3160 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3266 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 720 mm).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 336—370 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1322 [1895].

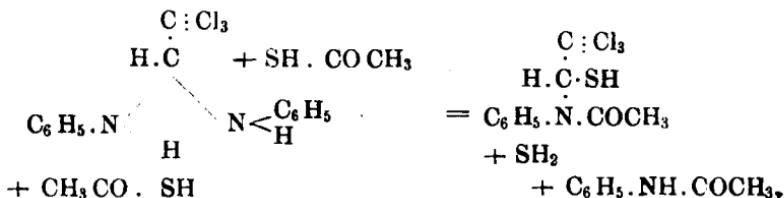
<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 1337 [1876].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 661 [1898].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 173, 275.

$C_{10}H_{10}NOSCl_3$ . Ber. C 40.20, H 3.35, N 4.69, S 10.73, Cl 35.59.  
Gef. » 40.38, » 3.85, » 4.85, » 10.83. » 35.89.

Die Entstehung dieser Verbindung kann in folgender Weise gedeutet werden:



und es müsste sonach als Nebenproduct bei dieser Reaction Acetanilid auftreten. Dies ist in der That der Fall: Aus den gelb gefärbten, nach Thioaldehyden riechenden Filtraten der Verbindung vom Schmp.  $99^{\circ}$  krystallisiren sehr beträchtliche Mengen Acetanilid vom Schmp.  $114^{\circ}$  aus.

Der bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Trichloräthylidendiphenamin als erstes Reactionsproduct entstandene neue Körper darf auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften als Acetylphenyl- $\alpha$ -aminotrichloräthylmercaptan angesehen werden.

Ein Aminomercaptan ist meines Wissens zum ersten Male von Gabriel und Leupold<sup>1)</sup> aus  $\mu$ -Mercaptothiazolin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhalten worden. Doch ist dasselbe im Gegensatze zu obigen ein  $\beta$ -Aminomercaptan von der Form

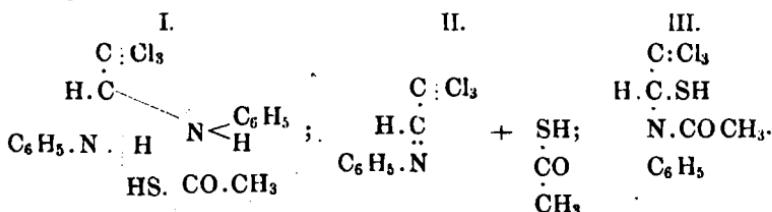
$H_2N \cdot CH_2$   
 $H_2C \cdot SH$

Später wurde von Posner<sup>2)</sup> aus Phtalimidosulfonal durch Spaltung mit Salzsäure das  $\beta$ -Aminosulfonal erhalten.  $\alpha$ -Aminomercaptane, d. h. solche, welche die Aminogruppe am gleichen Kohlenstoffatom wie den Schwefel tragen, sind, so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt.

Die Beständigkeit des von mir erhaltenen Mercaptans ist, wie vorauszusehen war, keine grosse. Von verdünnten Mineralsäuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur zwar nicht verändert, beim Erhitzen jedoch rasch unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Chloral und Acetanilid zerlegt. Der Versuch, aus dieser Verbindung nach Baumann ein Sulfonal darzustellen, ergab bis jetzt nur sehr geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, in heissem Wasser löslichen, Chlor und Stickstoff noch enthaltenden Productes, welches zur Analyse nicht hinreichte. Weitere Versuche zu gedachtem Zwecke behalte ich mir vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2832 [1898]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1239 [1899].

Man kann die zu diesem substituirten Aminomercaptan führende Reaction auch als eine Addition von Thioessigsäure an die hypothetische tertiäre Anhydroverbindung aus Chloral und Anilin auf-fassen. Als solche erscheint sie thatsächlich, wenn man annimmt, dass diese Säure in erster Phase Anilin in Form von Acetanilid von der ursprünglichen Diphenaminverbindung abtrennt:

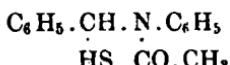


Es lag daher nahe, die Additionsfähigkeit der Thioessigsäure an die beständige tertiäre Anhydroverbindung Benzylidenanilin zu erproben, um so mehr, als in letzterer Zeit eine Reihe von neuen Anlagerungsreactionen<sup>1)</sup> dieses Körpers bekannt geworden sind.

Löst man 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin in einem Gemisch von wenig Aether und viel Petroläther und setzt zur Lösung etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Thioessigsäure, so beginnt nach kurzem Stehen eine reichliche, aus feinen Nadeln oder dünnen Prismen bestehende, fast weisse Krystallisation. Durch nochmaliges Lösen in trocknem Aether-Petroläther, erhält man farblose, dünne, prismatische Krystalle, die bei 75° schmelzen.

0.2428 g Sbst.: 0.2306 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3271 g Sbst.: 0.3022 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ONS}$ . Ber. S 12.45. Gef. S 13.04, 12.68.

Es liegt also sehr wahrscheinlich ein Additionsproduct



vor. Naturgemäß ist es unbeständig. Lässt man das Filtrat der ersten, reinen Krystallisation mehrere Stunden stehen, so scheidet es gelb gefärbte, stark nach Thioaldehyd riechende Blättchen ab, die zum Unterschiede von der vorigen Verbindung in Aether nicht mehr löslich sind und, damit weiss gewaschen, nach dem Umkristallisieren aus Wasser sich als Acetanilid vom Schmp. 114° erwiesen.

Es hat also bei gewöhnlicher Temperatur schon Spaltung des Additionsproductes stattgefunden.

<sup>1)</sup> Vergl. Anlagerungen von Benzalanilin an Acetessigester und Oxal-ester, R. Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601 [1897], ferner an un-gesättigte α-Oxsäureester, R. Schiff und S. Gigli, ebenda, 31, 1306 [1898]; Blanck und Goldstein, ebenda, 28, 145 [1895]; 29, 813 [1896]. Francis E. Francis, Journ. Chem. Soc. 75, 865; Proc. Chem. Soc. 16, 169.

Diese Reaction des Benzalanilins gab auch Gelegenheit, die je nach der Qualität der benachbarten Gruppen und der Agentien sehr verschiedene Additionsfähigkeit der Azomethingruppe zu beobachten. Das Phenylsenföl, das mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in energischer Weise unter Lösung der Doppelbindung und Bildung von Sulfocarbanilid reagirt, wird von Thioessigsäure selbst bei längerem Erhitzen auf 100° im Rohr nicht verändert. Bei zweistündigem Erhitzen beider auf 200° jedoch erhält man als Hauptproducte der eingetretenen Reaction Acetanilid und Schwefelkohlenstoff, welch' letzterer mittels des daraus erhaltenen xanthogensauren Kaliums und des entsprechenden gelben Kupfersalzes nachgewiesen wurde.

Es hat also intermediär Anlagerung von Thioessigsäure stattgefunden.

Ich gedenke, das Studium der Einwirkung von Thioessigsäure auf Anil- und auch Dipbenamin-Verbindungen der Aldehyde fortzusetzen.

Hrn. stud. M. Goldschmidt, der mich bei einem Theile dieser Arbeit auf das Trefflichste unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

**104. H. v. Pechmann und Julius Obermiller: Ueber  
Abkömmlinge des  $\beta$ -Methylumbelliferons<sup>1)</sup>.**

[Studien über Cumarine, IX. Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen,)

(Eingegangen am 27. Februar 1901.)

Nach der von v. Pechmann und Duisberg entdeckten Cumarsynthese lassen sich mit guten Ausbeuten nur solche Phenole mit Acetessigester condensiren, welche zwei Hydroxyle in der *m*-Stellung enthalten. Ursprünglicher Zweck vorliegender Untersuchung war es, an dem leicht zugänglichen  $\beta$ -Methylumbelliferon festzustellen, ob sich Oxycumarine successive nitiren, amidiren und hydroxyliiren und so in neue, durch directe Synthese nicht darstellbare Oxycumarine verwandeln lassen. v. Pechmann und J. B. Cohen<sup>2)</sup> haben schon einen diesbezüglichen vorläufigen Versuch angestellt, — aber ohne Erfolg. Wir haben diese Untersuchung weitergeführt, ohne dass es bisher gelungen ist, die Amidogruppe des 3-Amido- $\beta$ -methylum-

<sup>1)</sup> Vergl. Dissert. von J. Obermiller, Tübingen, 28. Februar 1900.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2136 [1884].