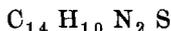


denke ich im Anschluss an die beobachtete Wirkungsweise des Kalihydrats auf Nitrochlorbenzyl die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich das Benzylchlorid unter Anwendung der Kalilauge in Stilben überführen lässt.

### 105. Richard Wanstrat: Beitrag zur Kenntniss der Thioamide.

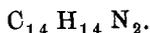
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXL.)

Die Halogene, das Chlor, Brom und Jod, sowie auch verdünnte Salpetersäure wirken, nach den Versuchen des Hrn. Prof. Hofmann<sup>1)</sup>, auf Lösungen von Thiobenzamid in Alkohol in der Weise ein, dass sie zwei benachbarten Moleculen dieses Körpers ein Schwefelatom und vier Wasserstoffatome entziehen. Gleichzeitig lagern sich die freien Molecularfragmente zu einer Verbindung von der Zusammensetzung



aneinander.

Durch nascenten Wasserstoff wird dieselbe ihres Schwefels völlig beraubt und es treten dafür vier Wasserstoffatome in das Molecul ein. Das erhaltene Product ist eine Base und wird durch folgende Formel repräsentirt:



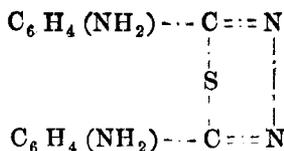
Da höher gegliederte Thioamide noch nicht in dieser Richtung untersucht worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann dieselben einem genaueren Studium unterworfen. Wegen der Neigung des Chlor's, Brom's und der Salpetersäure, Substitutionsproducte zu liefern, bediente ich mich in der Regel des Jod's.

#### Einwirkung des Jods auf das Thiocuminamid.

Wird eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein, indem gleichzeitig Schwefel ausgeschieden und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Fährt man mit dem Jodzusatz fort, bis Stärkelösung das Vorhandensein von freiem Jod anzeigt und unterwirft die Flüssigkeit darauf der Destillation, so bleibt nach Verflüchtigung des Alkohols ein bräunliches Oel zurück, welches mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und von letzterem abgossen, nach längerem Umrühren mit einem Glasstabe zu einer weissen, amorphen Masse erstarrt. Sie ist durch Schwefel stark verunreinigt, welcher sich, selbst durch häufiges Umkrystallisiren, nicht ganz davon trennen lässt. Nach einem ziemlich umständlichen Reinigungsverfahren erhielt ich die neue Substanz in Form mehrere Linien langer, durchsichtiger, farbloser Pris-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 645.





	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	62.68	62.68	62.71	—
H <sub>12</sub>	12	4.47	5.00	5.20	—
N <sub>4</sub>	56	20.86	—	—	—
S	32	11.99	—	—	11.48.
	268	100.00			

Die neue Verbindung besitzt deutlich basische Eigenschaften. Sie giebt ein krystallinisches schwefelsaures und salzsaures Salz, ebenso ein schwach gelblich gefärbtes, voluminöses Platinsalz, dessen Analyse zeigt, dass sich die Salzbildung unter Anlagerung zweier Molecule Säure vollzieht.

	Theorie.	Versuch.
Platin	29.01	28.90

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt zwischen 128° und 129°. Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich.

Das Auftreten grosser Mengen harzartiger Producte, welche stets bei Darstellung dieser Base beobachtet wurden, beweist, dass neben obiger Zersetzung Nebenreactionen verlaufen, eine Erscheinung, welche wohl in der geringen Stabilität der Muttersubstanz ihre Ursache finden möchte.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich auch das Thiocinnamid in der Hoffnung, ähnliche Körper zu erhalten, mit Jod behandelt habe, allein es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die dabei auftretenden Erscheinungen aufzuklären.

Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf das durch Jod gebildete Umsetzungsproduct des Thiocuminamids.

Der oben erwähnte Körper wurde in Alkohol gelöst, mit Zink und Salzsäure in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beendet war. Dies erforderte etwa eine Woche. Als nun die Flüssigkeit in Kalilauge geschüttet, das alkalische Gemenge mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen wurde, blieb ein bräunlicher, harzartiger Rückstand zurück, welcher von kleinen Krystallen durchsetzt war. Durch Auskochen mit Wasser gingen letztere in Lösung und setzten sich in quadratischen Blättchen an den Gefässwänden an.

Auf einem Filtrum gesammelt, wurde ein Theil derselben in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ohne jedoch ein Platinsalz zu liefern.

Um wenigstens über die Natur dieses Körpers einige Klarheit zu gewinnen, unterwarf ich die geringe Menge disponibler Substanz, 0,115 Gr., der Elementaranalyse. Sie ergab

89.64 pCt. Kohlenstoff und 9.21 pCt. Wasserstoff.

Die Reaction hatte demnach wider Erwarten einen wesentlich anderen Verlauf genommen. Nach Analogie der von Hrn. Professor Hofmann beobachteten Erscheinungen hätte sich eine Base bilden müssen, dagegen war ein Kohlenwasserstoff entstanden. Leider war zur Darstellung dieses Körpers eine Kette zum Theil mühevoller und zeitraubender Operationen erforderlich und konnte in Anbetracht der geringen Ausbeute an Substanz doch nur die Inangriffnahme grosser Quantitäten ein genaueres Studium desselben ermöglichen.

Es war indess nicht unwahrscheinlich, dass bei der Reduction des aus Thiobenzamid durch Jod dargestellten Körpers durch nascenten Wasserstoff neben der Base als Endproduct ebenfalls ein Kohlenwasserstoff auftreten würde, aus dessen Analyse sich Schlüsse bezüglich der Zusammensetzung des aus dem Thiocuminamid erhaltenen Kohlenwasserstoffs würden ziehen lassen.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 20 Gramm der bezeichneten Substanz in Alkohol gelöst und ungefähr zehn Tage mit Zink und Salzsäure behandelt. Die salzsaure, zinkhaltige Lösung wurde direct mit Aether extrahirt, da es in diesem Falle nicht auf Gewinnung der Base ankam, und der erhaltene Auszug der fractionirten Destillation unterworfen.

Nach Verflüchtigung des Aethers gingen zwischen 80—100° stark nach Benzol riechende Producte über. Zwischen 100—120° trennte sich das Destillat in zwei Schichten, eine specifisch leichtere, wasserhelle, mit deutlichem Benzolgeruch, und eine schwerere bräunliche, welche stark nach Benzonitril roch. Erstere wurde nitrirt und durch Ueberführung in Anilin als Benzol erkannt, letztere dagegen ergab, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, Benzoësäure und wurde hierdurch mit dem Benzonitril identificirt.

Ich habe auch die aus Amidothiobenzamid mittelst Jod erhaltene Base mit nascentem Wasserstoff behandelt, dabei jedoch nur einen missfarbigen Körper erhalten, welcher sich in keine analysirbare Form bringen liess.