

Marmor die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung in umgekehrtem Verhältnisse zum Moleculargewichte der entsprechenden Säure steht.

Es ist selbstverständlich, dass dieser Ausspruch nur für die Säuren, welche den drei Beobachtungen zu Grunde gelegt worden, (ClH, BrH, NO<sub>3</sub>H) gelten kann.

St. Petersburg, im December 1876.

### 10. August Bernthsen: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung über die Natur der Thiamide war von mir das Verhalten des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid gewonnenen Phenylacetothiamids, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CH<sub>2</sub> — CS.NH<sub>2</sub>, gegen Natriumamalgam geprüft worden. Es hatte sich dabei eine Substanz gebildet, von der hier nur mitgetheilt sei<sup>1)</sup>, dass sie bei 107½ — 108° schmilzt, in Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich ist, daraus in farblosen Blättchen krystallisirt und mehrfachen Analysen zufolge die Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NS<sub>2</sub> besitzt. Ihre Bildung entspricht der Gleichung:



Dies Resultat liess es als wünschenswerth erscheinen, entsprechende Versuche mit anderen leichter zugänglicher Thiamiden anzustellen.

Wird Benzothiamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — C  $\begin{matrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$ , in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so scheidet sich unter geeigneten Bedingungen ein fester Körper in gelblichen Flocken ab.

Derselbe scheint ein Gemisch zweier einander sehr ähnlicher Substanzen zu sein, von welchen die in überwiegender Menge entstehende die in Chloroform löslichere ist. Die Chloroformlösung Beider wird durch absoluten Alkohol gefällt, und es scheiden sich voluminöse weisse oder gelbliche, auch röthlich gefärbte, feste Flocken der Substanzen aus. Dieselben konnten bisher nur in amorphem Zustand erhalten werden.

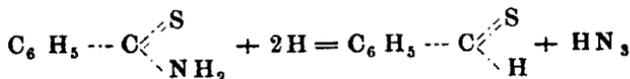
Das Hauptprodukt löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, sehr wenig oder gar nicht in Alkohol, Aether und Wasser. Es erweicht bei 85° zu einer teigigen Masse und ist auch bei 105° noch

<sup>1)</sup> Wegen des Näheren sei auf eine demnächst in Liebigs Annalen, Bd. 184, Heft 3 erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.

nicht dünnflüssig. Eine nähere Untersuchung ergab, dass dasselbe keinen Stickstoff mehr enthält, und dem Thialdehyd der Benzoesäure,  $C_6 H_5 - C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown H \end{array}$ , den H. Klinger<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium

einer eingehenden Untersuchung unterwirft, im Verhalten gegen Lösungsmittel und im Geruch (nach anhaftenden fremden Substanzen) sehr ähnlich war. In Folge dessen wurden mehrfache gemeinschaftliche Versuche zur Identificirung beider Substanzen unternommen. Acetylchlorid wirkt schon bei gelindem Erwärmen auf die concentrirte Lösung in Chloroform oder Benzol ein und erzeugt eine Substanz, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol in schön weissen, dünnen, glänzenden Nadeln erhalten wird. Dieselben schmolzen bei 225—226°, resp. 224—225°, und erwiesen sich als identisch mit dem von Klinger auf eben demselben Wege dargestellten Produkt. Die Analyse ergab die auch von diesem gefundene Formel  $n C_6 H_5 - C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown H \end{array}$ ) und bewies somit, dass die ursprüngliche amorphe Substanz identisch ist mit dem durch Einwirkung von  $H_2 S$  auf Bittermandelöl entstehenden Benzothialdehyd, welcher durch Acetylchlorid in den polymeren Thialdehyd (Schmp. 225—226°), übergeführt wird. Auch Jod wirkt auf die Benzollösung des amorphen Thialdehyds unter Bildung weisser Nadeln ein, welche wahrscheinlich mit dem krystallisirten Thialdehyd identisch sind.

Das Benzothiamid ist mithin zum Theil nach folgender Gleichung reducirt worden:



Bei dieser Reduction bleibt eine andere organische Substanz in der alkoholischen Lösung, welche aus Wasser in schönen, vollkommen farblosen Täfelchen anschiesst und bei 169—170° schmilzt. Dieselben enthalten Stickstoff und Schwefel und entsprechen möglicher Weise dem aus Phenylacetothiamid entstehenden Körper  $C_{24} H_{27} N S_2$ , werden also vielleicht die Formel  $C_{21} H_{21} N S_2$  besitzen. Ihre Menge reichte nicht zu einer näheren Untersuchung aus. —

Es sei darauf hingewiesen, wie verschieden die Reduction der Thiamide je nach den obwaltenden Umständen verläuft. Während Zink und Salzsäure den Schwefel eliminiren und durch Wasserstoff ersetzen, löst Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung beim Benzothiamid allen Stickstoff heraus, ohne die Bindung des Schwefels zu lockern. Man hat so die Gleichungen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1898.

- (I)  $R \cdots CS.NH_2 + 4H = R \cdots CH_2.NH_2 + H_2S$  [N : C = 1 : 1], und  
 (II)  $R \cdots CS.NH_2 + 2H = R \cdots CS.H + NH_3$  [S : C = 1 : 1]

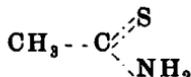
Der von mir beim Phenylacetothiamid beobachtete Fall:

- (III)  $3R \cdots CS.NH_2 + 8H = (R)_3 \cdots C_3H_6NS_2$  [S + N : C = 1 : 1],  
 sowie die eben erwähnte Bildung eines schwefel- und stickstoffhaltigen  
 Körpers aus Benzothiamid zeigte, dass auch Reactionen in mittlerer  
 Richtung zwischen diesen zwei Extremen möglich sind, und lassen  
 noch andere Zwischenglieder mit wechselndem Stickstoff und Schwefel-  
 gehalt als möglich erscheinen, deren Entstehen wahrscheinlich wäre,  
 falls sie wegen ihrer Unlöslichkeit in der angewandten Reducions-  
 flüssigkeit einer weiteren Reaction entzogen würden.

Auch eine weitere Reduction der entstandenen Produkte wird  
 Interesse besitzen; bei (I) erhält man nach B. Wanstrat<sup>1)</sup> Kohlen-  
 wasserstoffe, während (II) Mercaptane voraussehen lässt.

Durch diese Mittheilung möchte ich mir die Verfolgung der an-  
 gedeutenden Reactionen auf dem Gebiet der Thiamide, zu welchen  
 ich auch die Thioharnstoffe rechne, reserviren.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch Thiamide der Fett-  
 säuren durch Addition von  $H_2S$  zu den Nitrilen (in alkoholisch  
 ammoniakalischer Lösung) gewonnen werden können. So erhält  
 man aus Schwefelwasserstoff und Acetonitril das Acetothiamid,



welches in farblosen Tafeln oder Prismen von anscheinend monokli-  
 nem Habitus krystallisirt und bei  $107\frac{1}{2}$ — $108\frac{1}{2}^0$  schmilzt. Es ist in  
 Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Mercuri-  
 chlorid eine charakteristische, aus weissen Nadeln bestehende Verbin-  
 dung, welche sich auch beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen  
 abscheidet.

### 11. C. Seuberlich: Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Ge- menge von Gallus- und Benzoëssäure.

(Eingegangen am 7 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)  
 (Erste Mittheilung.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf hydroxylierte Benzoë-  
 säure wurden bereits 3 Anthrachinonderivate erhalten. So entsteht  
 aus der Oxybenzoëssäure das Anthraflavon, aus der Dioxybenzoëssäure  
 von Barth und Senhofer das Anthrachryson und aus der Gallus-  
 säure die Rufgallussäure. Endlich wurden selbst aus der Benzoë-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 332.