

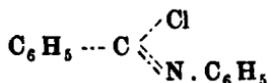
319. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

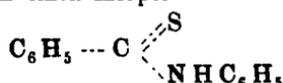
(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer vor etwa einem halben Jahre erschienenen Abhandlung: „Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren“¹⁾ habe ich versucht, über das chemische Verhalten und die Constitution derjenigen Körperklasse, die ich als „Thiamide“ bezeichnet habe und deren bekannte Vertreter durch Addition von Schwefelwasserstoff an Nitrile entstehen, einiges Licht zu verbreiten. Die Ansicht, dass sie geschwefelte Amide seien und den Schwefel also in doppelter Bindung enthielten, gewann durch Auffindung ihrer grossen Analogie mit den Sulfoharnstoffen, den Thiamiden der zweibasischen Kohlensäure, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Thiamide, welche an Stelle des Wasserstoffs der Gruppe NH_2 , organische Radikale enthalten, waren bis vor Kurzem unbekannt. Während ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromäthyl und von Aldehyden auf z. B. Benzothiamid, sowie von fünffach Schwefelphosphor auf Benzanilid zu solchen zu gelangen suchte, stellte Herr Leo²⁾ im hiesigen Laboratorium durch Behandlung des Wallach'schen Benzanilidchlorids.³⁾

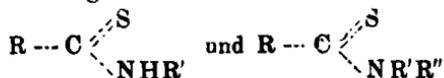


mit Schwefelwasserstoff einen Körper



dar, der als Benzothianilid zu bezeichnen ist. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung einfach substituierter Thiamide angedeutet, die Herr Leo selbstverständlich auch zur Darstellung und zum Studium der Umsetzungen anderer substituierter Thiamide zu verwerthen beabsichtigt.

Mittlerweile ist es auch mir gelungen, durch zwei ganz allgemeine Reactionen mit Leichtigkeit zu substituirten Thiamiden.



zu gelangen, bei welchen die Amidine einbasischer Säuren als Ausgangspunkte dienen.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 184, S. 290.

²⁾ O. Wallach, diese Ber. IX, 1216.

³⁾ Derselbe, Annalen der Chemie 184, 81

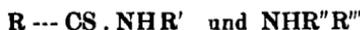
Da die Thiamide durch Behandlung mit den Chlorhydraten primärer Aminbasen leicht unter Schwefelwasserstoffaustritt in Amidine übergeführt werden können ¹⁾, so lag der Gedanke nahe, ob man nicht aus letzteren durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff umgekehrt zu ersteren gelangen könne. Diese Reaction konnte verschieden verlaufen; aus



liessen sich unter Berücksichtigung der von O. Wallach ²⁾ und von mir ³⁾ für das Zerfallen der Amidine mit Wasser besprochenen Gesichtspunkte als Produkte entweder



oder

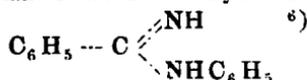


erwarten.

Für das α -Triphenylguanidin ist in der That schon seit 7 Jahren eine derartige Reaction bekannt, indem Merz und Weith ⁴⁾ aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 170° Carbothianilid (Diphenylsulfoharnstoff) und Anilin gewonnen haben.

Meine Versuche haben die völlige Richtigkeit dieser Voraussetzungen ergeben; ich theile dieselben, obgleich sie noch nicht vollkommen abgerundet sind, schon jetzt mit, da, wie aus dem letzten Heft dieser Berichte ersichtlich, A. W. Hofmann einen der unten beschriebenen Körper auf andere Weise erhalten hat ⁵⁾ und auch das Studium der Umsetzungen dieser Körpergruppe anzeigt, welche, wie es scheint, bequemer auf dem von Leo und dem von mir eingeschlagenen Weg gewonnen wird.

Wird über geschmolzenes Benzylmonophenylamidin,



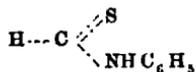
¹⁾ A. Bernthsen, Annalen d. Chemie 184, 321.

²⁾ O. Wallach, Annalen d. Chemie 184, 126.

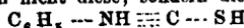
³⁾ A. Bernthsen, Annalen d. Chemie 184, 368.

⁴⁾ Merz u. Weith, diese Berichte III, 25.

⁵⁾ Diese Berichte X, 1095. Hofmann erhielt aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl eine dem Benzothiamid isomere Substanz $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}$, die er als das Thianilid der Ameisensäure

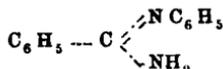


betrachtet, welcher er jedoch nicht diese, sondern die Formel



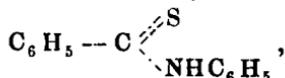
gibt.

⁶⁾ Oder



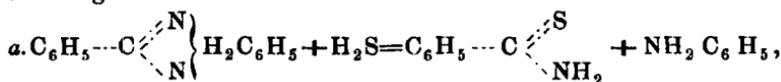
vgl. Annalen d. Chemie 184, 366 und meine folgende Anmerkung.

mehrere Stunden lang bei 130° Schwefelwasserstoff geleitet, so findet eine deutlich wahrnehmbare Einwirkung statt. Es entweicht Ammoniak und in sehr geringer Menge Anilin; der gelbrothe, syrupöse Rückstand, der nach einigem Stehen erstarrt, enthält ausser unangegriffener Base Anilin und zwei verschiedene schwefelhaltige Substanzen: das von Cahours beschriebene Benzothiamid, $C_6H_5 \cdots CS.NH_2$, welches durch seine schwach gelbe Farbe, durch seine charakteristische Krystallform (weiche, verfilzte Nadeln), den anhaftenden schwachen Geruch und den Schmelzpunkt (115—116°) als solches erkannt wurde, und Benzothianilid,

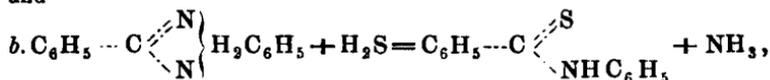


das durch Krystallform (klare, gelbe, anscheinend rhombische Täfelchen), Schmelzpunkt (95—97°) und Analyse mit dem von Herrn Leo erhaltenen Körper identificirt wurde.

Die Reaction verläuft also gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen:

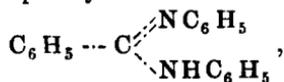


und

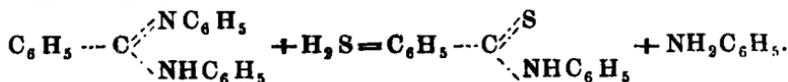


ein Umstand, der darauf schliessen lässt, dass vor der Umsetzung eine vorübergehende Anlagerung von Schwefelwasserstoff unter Sprengung der doppelten Bindung stattfindet, dass mithin die Reaction kein blosser doppelter Austausch ist.¹⁾

Leitet man Schwefelwasserstoff bei etwa 166° über das schon länger bekannte Benzenyldiphenylamidin



(Schmelzp. 144°), so tritt ebenfalls eine Einwirkung ein; es entweicht kein Ammoniak, sondern nur eine Spur Anilin, und das Einwirkungsprodukt besteht ausser unveränderter Base aus Anilin und einer beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, durchsichtigen Täfelchen anschliessenden Substanz, die sich hierdurch, sowie durch ihren Schmelzpunkt (95—97°) und durch die Analyse als Benzothianilid erweist. Man hat:



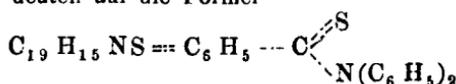
¹⁾ Ueber die Möglichkeit existenzfähiger Additionsprodukte von Schwefelwasserstoff an gewisse Amidine vgl. O. Wallach, *Annalen d. Chemie* 184, 127.

Dass die Reaction nur in diesem einen Sinn verläuft, erscheint nach dem Vorigen als selbstverständlich.

Meine nachfolgende Mittheilung enthält die Beschreibung einer neuen, mit dem bisher bekannten Benzenyldiphenylamidin isomeren Base vom Schmelzpunkt 111—112°. Dieses Benzenylisodiphenylamidin

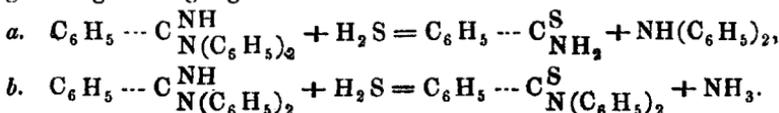


unterliegt bei analoger Behandlung wieder einer doppelten Umsetzung; es entweicht Ammoniak und zurück bleibt ein Gemenge von wenig unveränderter Base, Diphenylamin (Schmelzpt. gef. 53°), Benzothiamid (Schmelzpt. 115—116°) und einem anderen schwefelhaltigen Körper, der sich vom Benzothiamid durch seine Unlöslichkeit in Wasser und auch vom Benzothianilid schon durch seinen Schmelzpunkt (etwa 149°) als verschieden erweist. Die allerdings bisher nur annähernd stimmenden Analysen deuten auf die Formel

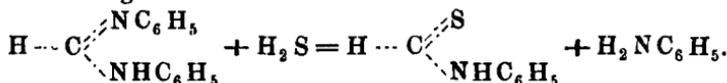


= Benzodiphenylthiamid. Diese bis jetzt noch nicht bekannte Substanz krystallisirt in kleinen, goldgelben, glänzenden, dicken Krystallen und ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol leichter, in Aether und Benzol leicht löslich.

Die Bildung dieser Verbindungen wird durch folgende Umsetzungsgleichungen klargelegt:



In entsprechender Weise entsteht aus Methenyldiphenylamidin bei 140—150° unter Austritt von Anilin das Formothianilid, nach der Gleichung:



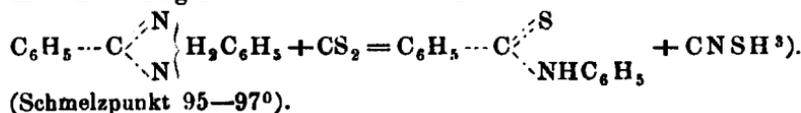
Der oben erwähnte, von A. W. Hofmann aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl gewonnene Körper ist mit diesem Thiamid identisch; die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform — dünne, glänzende, farblose Blättchen — die höchst intensive Bitterkeit der geringsten Spuren stimmen bei beiden überein. Schon beim Trocknen bei etwa 60—70° bemerkt man am Geruch nach Schwefelwasserstoff und Isocyanitril den Eintritt einer langsamen Zersetzung; das so erhaltene Produkt zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (132—134°).

Die Ausbeute scheint eine fast quantitative zu sein.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch andere Amidine in ähnlicher Weise reagiren; besonderes Interesse wird sowohl bei meiner wie bei der Hofmann'schen Methode die Anwendung von Merkaptanen statt Schwefelwasserstoff erregen.

Die dargelegten Thatsachen finden durch eine andere, wahrscheinlich ebenfalls allgemeine Reaction eine hübsche Abrundung. Es ist schon längere Zeit bekannt, dass Diphenylguanidin mit Schwefelwasserstoff sich umsetzt zu Carbothianilid und Schwefelcyanwasserstoff¹⁾, und dass auch bei trisubstituirten Guanidinen die Reaction analog (unter Bildung von disubstituirten Carbothiamiden und von Senfölen) verläuft²⁾. Analoges konnte bei den Amidinen einbasischer Säure erwartet werden.

Schwefelkohlenstoff wirkt schon bei 100—120° auf Benzeylmonophenylamidin glatt ein; es entstehen als Reactionsprodukte das rhodawasserstoffsäure Salz dieser Base und wiederum das von Hrn. Leo dargestellte Benzothianilid:



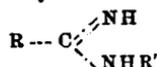
Die völlige Analogie der Thiamide einbasischer Säuren mit den Carbothiamiden (Sulfoharnstoffen) findet durch diese Versuche eine neue Bestätigung.

Bonn, den 26. Juni 1877.

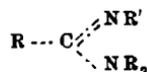
¹⁾ Hofmann, diese Ber. II, 460.

²⁾ Hobrecker, diese Ber. II, 689; Merz und Weith, ebendas. III, 25.

³⁾ Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diphenylguanidin betrachten Hofmann (diese Ber. II, 460), und Weith und Schröder (diese Ber. VII, 987) als einfachen Austausch der Gruppe (NH) gegen S. Wenn man auch dieser Anschauung nicht beiträgt, sondern eine vorübergehende Addition von Schwefelwasserstoff annimmt (was ja nach Obigem wahrscheinlich ist), so kann man doch diese Reaction, wie a. a. O. besprochen werden soll, zu Schlüssen bezüglich der Constitution der angewandten Amidine verwenden. Dieser Umstand fordert für die von mir früher dargestellten Auidine mit einem Phenyl- oder Tolyrest die Formel:



während ich früher die Formel



wegen der Bildung dieser Körper durch anscheinend doppelten Austausch des S der Thiamide gegen (NR')¹⁾ bevorzugt hatte.