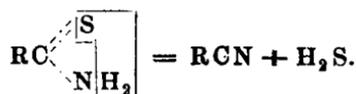


## 545. H. Leo: Ueber substituirte Thiamide.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December 1877.)

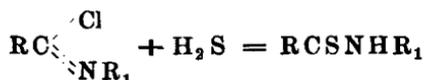
Die Darstellung und das Studium substituirter Thiamide, welche vor Beginn dieser Arbeit noch unbekannt waren, schienen in vielfacher Beziehung von Interesse zu sein. Besonders liess sich erwarten, dass diese Verbindungen eine grössere Beständigkeit zeigen und daher ihre Constitution mit grösserer Sicherheit würden nachweisen lassen als dies bei den einfachen Thiamiden bisher der Fall war. Diese zerfallen bekanntlich leicht in Schwefelwasserstoff und Säurenitril, wie folgende Gleichung zeigt:



Eine derartige leichte Schwefelwasserstoffabspaltung liess sich aber bei substituirten Thiamiden, welche höchstens ein Wasserstoffatom im Amidrest haben, nicht erwarten.

Die Bildung solcher substituirter Thiamide war bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die von Wallach<sup>1)</sup> entdeckten Säureimidchloride zu erwarten. Es musste dann die Einwirkung in analoger Weise stattfinden wie beim Wasser, welches die Imidchloride unter Abspaltung von Salzsäure in die Amide der gewöhnlichen Carbonsäure zersetzt.

Folgende Gleichung möge zur Veranschaulichung dienen:



Ich unternahm es schon vor längerer Zeit<sup>2)</sup> auf Veranlassung des Herrn Prof. Wallach das Verhalten der Imidchloride gegenüber Schwefelwasserstoff und die hierbei gebildeten Produkte zu untersuchen.

Die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf das Benzimidchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClNC}_6\text{H}_5$  findet, wie schon vorläufig berichtet wurde<sup>2)</sup>, unter Salzsäureentwicklung statt. Die anfangs fast farblose Benzol-Lösung des Chlorids färbt sich schon nach kurzer Zeit gelbroth, während sich an der Gefässwand eine harte Kruste von gelben Krystallen ansetzt. Diese wurden von der Benzollösung, aus der sich noch eine beträchtliche Menge der gebildeten Substanz absetzte, getrennt und hierauf zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. 184. p. 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

und Aether umkrystallisirt. Man erhält sie dann in prachtvollen, schwefelgelben, anscheinend quadratischen Tafeln, die bei  $93^{\circ}$  anfangen zu erweichen und bei  $95\text{--}97^{\circ}$  schmelzen. Gemäss den Analysen kommt ihnen die erwartete Formel  $C_{13}H_{11}NS$  zu. Die entstandene Verbindung, welche Thiobenzanilid genannt werden muss, ist nach meiner vorläufigen Veröffentlichung auch von Bernthsen <sup>1)</sup> auf zwei verschiedene Arten erhalten worden, nämlich durch Einwirkung von  $H_2S$  resp.  $CS_2$  auf Benzenylamidine.

Der Einwirkung von Schwefelwasserstoff wurde ferner in Benzollösung ausgesetzt das Benzotoluididchlorid, welches zu dem Zwecke analog den übrigen Säureimidchloriden durch Vermischen von Benzotoluidid mit  $PCl_5$  dargestellt wurde. Die Wechselwirkung mit  $H_2S$  geht in derselben Weise vor sich wie bei der Anilinverbindung unter Abspaltung von Salzsäure. Das Thiobenzotoluidid, welches sich an der Gefässwand in Gestalt schöner, sternförmig gruppirter, gelber Krystallnadeln absetzt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde, schmilzt bei  $128\frac{1}{2}\text{--}129\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Schliesslich wurde noch das Thiacetanilid dargestellt, welches sich auf ganz ähnliche Weise bildet, wenn man das Produkt der Einwirkung von  $PCl_5$  und Acetanilid, also die entstandenen Acetanilidchloride mit dem gebildeten  $POCl_3$ , in trockenem Benzol löst und durch die Lösung Schwefelwasserstoff leitet. Die Reinigung des Thianilids wird jedoch sehr erschwert durch ein mitgebildetes dunkelbraunes, phosphorhaltiges Oel, welches die gebildeten Krystalle durchzieht, und von dem es sich durch Krystallisiren kaum trennen lässt. Durch Behandeln des Reactionsproductes mit wässriger Natronlauge gelangt man jedoch zum Ziel.

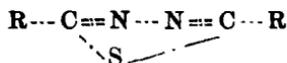
Das Thiacetanilid, welches sich hierin löst, wird auf diese Weise von den übrigen Produkten getrennt und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt, indem es sich in schönen Nadeln absetzt. Nach einigem Umkrystallisiren erhält man das Thiacetanilid in schönen, schwach hellgelben Nadeln, die bei  $74\frac{1}{2}\text{--}76^{\circ}$  schmelzen.

Was das Verhalten der so gebildeten substituirten Thiamide betrifft, so characterisiren sich dieselben zunächst als schwache Säuren. Sie sind in wässriger Natronlauge schon in der Kälte löslich und werden durch Säuren aus dieser Lösung unverändert gefällt. Diese Eigenschaft bietet ein gutes Mittel zur Trennung der substituirten Thiamide von den entsprechenden gewöhnlichen Säureamiden.

Einem genaueren Studium wurde von mir besonders das Thiobenzanilid unterworfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1238.

Zunächst wurde die Einwirkung von Jod auf dasselbe versucht. Während die einfachen Thiamide bei Einwirkung von Jod nach der Entdeckung von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> Verbindungen der Form



geben, wirkt auf das Thiobenzanilid Jod gar nicht ein.

Es wurden ferner Versuche angestellt, um durch Verseifung des Thiobenzanilids die entsprechende Thiobenzoëssäure darzustellen. Doch geiingt dies nicht, indem beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung Benzoëssäure gebildet wird.

Wird dagegen Thiobenzanilid mit alkoholischen Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erwärmt, oder ein Gemenge des Thianilids mit trockenem PbO im Reagenzylinder erhitzt, so wird unter gleichzeitiger Erzeugung von KSH resp. PbS Benzanilid gebildet. Eine so leichte Ueberführung eines Thiamids in das Amid der entsprechenden Carbonsäure ist bisher wegen der leichten Zersetzlichkeit der einfachen Thiamide in Cyanid und Schwefelwasserstoff nicht möglich gewesen. Jedenfalls beweist diese Bildung wenigstens für das Thiobenzanilid ziemlich bestimmt die doppelte Bindung des Schwefels.

Mit salzsaurem Anilin geschmolzen giebt das Thiobenzanilid nach der von Bernthsen<sup>2)</sup> für die Thiamide entdeckten allgemeinen Reaction Benzenyldiphenylamidin.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Thiobenzanilids beim Erhitzen für sich. Nachdem das Thianilid geschmolzen, steigt die Temperatur rasch bis über 360° und es destillirt unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine gelbbraune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer schön straligen Masse erstarrt. Dieselbe wurde in Alkohol und Aether gelöst und es krystallisiren dann neben unverändertem Thiobenzanilid prachthvolle, völlig farblose, harte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 111½—112½ aus, welche die Zusammensetzung C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> haben. Die Constitution dieser Verbindung konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Ausser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Säureimidchloride wurde auch versucht, ob Mercaptane oder Mercaptide in analoger Weise wirken. Die Untersuchung wurde auf die Einwirkung von Aethylsulphydrat auf Benzanilidchlorid beschränkt, führte jedoch vorläufig zu keinem Resultat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 645.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. 184. S. 313.

Eine nähere Untersuchung der beschriebenen Verbindungen und Versuche, welche bezwecken, die in vorliegender Arbeit ausgeführte Bildungsweise substituierter Thiamide auch mit andern Imidchloriden zu versuchen, sind bereits in Angriff genommen.

**546. R. Laiblin: Zur Kenntniss des Nicotins.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Vor längerer Zeit wurde von Wallach und Claisen<sup>1)</sup> eine Arbeit über die Oxydation stickstoffhaltiger Körper veröffentlicht, in welcher zunächst das Verhalten einiger möglichst einfacher Verbindungen gegen Kaliumpermanganat mitgetheilt wurde, mit der in der Abhandlung ausdrücklich ausgesprochenen Absicht, dass dieses Verfahren der Oxydation zur Aufklärung der Constitution complicirter stickstoffhaltiger Körper demnächst angewandt werden solle. — Diese Aufgabe ist im hiesigen chemischen Institut denn auch nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt und ich speciell bin schon vor mehr als Jahresfrist von Wallach veranlasst worden, eine Untersuchung des Nicotins nach dieser Seite hin in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate ich in Folgendem mittheilen möchte.

Das Ausgangsmaterial wurde von mir selbst aus mehreren Centnern Tabak dargestellt und sehr sorgfältig gereinigt. Dasselbe ist vollkommen farblos und destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 240—242° (uncorrigirt; Thermometer im Dampf) — ein Siedepunkt, der vollständig mit dem in der neuesten Zeit von Landolt<sup>2)</sup> angegebenen übereinstimmt.

Durch eine Reihe von Versuchen zeigte sich alsbald, dass bei Einwirkung geringer Quantitäten  $MnO_4K$  auf Nicotin (z. B. 2 Theile des ersteren auf 1 Theil des letzteren) schwer isolirbare Produkte entstehen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin. In weit schönerer und glatter Weise geht der Process vor sich, wenn man die Menge des  $MnO_4K$  so weit steigert, dass dasselbe in der Kälte nicht mehr entfärbt wird.

Lässt man in die klare und farblose Lösung von 10 Gr. Nicotin in 500 Gr.  $H_2O$  in kurzen Zwischenräumen und unter Umschütteln die Oxydationsflüssigkeit (60 Gr.  $MnO_4K$  auf 2000 Gr.  $H_2O$ ) einfließen, so wird dieselbe mit grosser Leichtigkeit entfärbt und ist es erst ganz zuletzt nothwendig den Kolben auf das Wasserbad zu bringen, um die Reaction zu beendigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1287.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 189, S. 818.