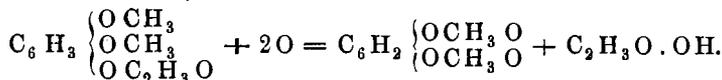


sondern nur noch auf 1 Mol., indem sich Essigsäure und dimethoxyirtes Chinon bildet,

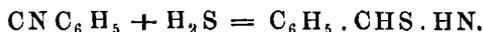


Bereits oben ist erwähnt worden, dass ausser dem pyrogallusauren und dem propylpyrogallusauren Dimethyläther andere ähnliche Producte in dem sauren Theile des hochsiedenden Buchenholztheeröls auftreten. Ueber diese, sowie über mehrere andere Stoffe, welche im Laufe der Untersuchung aus dem Theeröle isolirt worden sind, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Note zu berichten.

### 78. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der geschwefelten Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLX.)

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich in der Gesellschaft<sup>1)</sup> eine Notiz über den Thioformanilid mitgetheilt, welches durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isocyanphenyl erhalten wurde



Nach demselben Verfahren lassen sich die übrigen substituirtcn Thioformamide gewinnen. Ich habe eine Reihe dieser Körper und zumal die Toluyl- und Naphtylverbindung dargestellt und verfolge, wie ich damals bereits andeutete, das Studium dieser Verbindungen. Bei diesen Versuchen handelte es sich um eine bequeme Darstellungsweise; eine solche ist die Erzeugung aus den Isonitrilen nicht, denn, wenn man auch von dem widerlichen Geruch absehen will, so liefert diese Methode etwa nur 10—12 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Bald nach Veröffentlichung meiner Notiz über das Thioformanilid hat Hr. Bernthsen<sup>2)</sup> gezeigt, dass man denselben Körper durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Methenyldiphenyldiamin darstellen kann, welches ich vor vielen Jahren bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin entdeckte<sup>3)</sup> und später durch die Behandlung des ameisensauren Anilins mit wasserentziehenden Mitteln in grösserer Menge gewonnen habe<sup>4)</sup>. Man erhält zwar auf dem letztgenannten Wege recht erhebliche Quantitäten dieser Base, allein in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Methenyldiphenyldiamins, welches in saurer Lösung alsbald in Anilin und Ameisensäure zerfällt, lässt die Ausbeute doch noch vieles zu wün-

1) Hofmann, Diese Berichte X, 1095.

2) Bernthsen, Diese Berichte X, 1241.

3) Hofmann, Lond. Roy. Soc. Proc. IX, 229.

4) Hofmann, Monatsber. d. Berl. Akad. 1865, 658.

schen übrig, und da die Methenylverbindung der Theorie nach nicht mehr als etwa 70 pCt. ihres Gewichtes an Thioformanilid liefern kann, so habe ich mich bestrebt, andere Methoden aufzufinden, diese und ähnliche Schwefelverbindungen darzustellen.

Zu dem Ende wurde versucht die Thioverbindung durch die Behandlung des Formanilids, welches in dem Laboratorium der Kahlbaum'schen Fabrik von vollendeter Reinheit im Grossen dargestellt wird, mit Schwefelwasserstoff zu bereiten; jedoch ohne Erfolg. Die Umbildung gelingt aber schnell und leicht durch gelindes Erwärmen von Formanilid mit Schwefelphosphor. Man braucht die beiden Substanzen nur zusammenzureiben und die Mischung in einer Schale fünf bis zehn Minuten lang auf ein Wasserbad zu setzen, um alsbald an dem Geruch und Geschmack der entwickelten Dämpfe die Bildung des Thioformanilids zu erkennen. Man zerreibt nunmehr das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge, filtrirt und versetzt die klare Lösung sofort mit einem Ueberschuss von Salzsäure. Augenblicklich scheidet sich das Thioformanilid in schönen weissen Krystallen aus, welche nur noch mit Wasser gewaschen zu werden brauchen. In den meisten Fällen ist es nicht mehr nöthig, das Rohproduct noch einmal umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Thioformanilids ist genau übereinstimmend mit demjenigen des aus Isocyanphenyl dargestellten. Wenn man das Formanilid und den Schwefelphosphor in dem Verhältniss von 5 Thl. zu 3 Thl. mischt, so gelingt es bei Anwendung von 5—10 Gr., nach einiger Uebung bis zu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

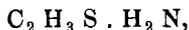
Es ist gar nicht einmal nöthig das Formanilid erst darzustellen. Ameisensaures Anilin und Schwefelphosphor liefern auch schon Thioformanilid; indessen ist in diesem Fall die Ausbeute entschieden geringer.

Die Methode ist sicherlich in vielen anderen Fällen anwendbar, möglicher Weise ganz allgemein für die Ueberführung der Amide in die entsprechenden Thioverbindungen.

Hr. W. Simpson, von dem ich auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren über Thioformanilid, mit grossem Eifer unterstützt worden bin, hat auf diese Weise das Thioacetanilid dargestellt, welches noch jüngst erst Hr. Leo<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid und Behandlung des Productes mit Schwefelwasserstoff erhalten hat. Die Reaction zwischen Acetanilid und Schwefelphosphor verläuft sehr einfach. Eine Mischung beider Substanzen wird eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann mit siedendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten setzt sich der Körper in prachtvollen, gelblichen Nadeln ab, welche den von Hrn. Leo angegebenen Schmelzpunkt (75<sup>0</sup>) besitzen.

<sup>1)</sup> Leo, diese Berichte X, 2133.

Und nicht nur die substituirtten Amide lassen sich auf diesem Wege schwefeln. Acetamid liefert auf diese Weise die Sulfoverbindung



welche Hr. Bernthsen<sup>1)</sup> bereits nach dem Verfahren von Cahours (Behandlung des Nitrils mit Schwefelammonium) gewonnen hat. Bei der Darstellung des Thioacetamids mittelst Schwefelphosphors bedient man sich mit Vortheil des Aethers, in welchem der Schwefelkörper leicht löslich ist, während sich das normale Acetamid kaum darin auflöst. Aus Wasser krystallisirt das so gewonnene Thioacetamid in schönen, grossen Tafeln, welche auch in Alkohol löslich sind. Die so dargestellte Schwefelverbindung zeigt den Schmelzpunkt  $108^{\circ}$ , welcher auch für das aus Acetonitril gewonnene beobachtet worden ist. Das Thioacetamid ist äusserst leicht veränderlich, Säuren sowohl als Basen zerlegen es in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; Platinchlorid liefert damit einen dicken, gelben Niederschlag, welcher anfangs für eine Platinverbindung des Thiokörpers gehalten wurde, sich aber bei der Analyse als reiner Platinsalmiak erwies. Bei der Darstellung des Thioacetamids muss man daher auch vermeiden, zu stark und zu lange zu erhitzen, sonst erhält man, wie dies bereits von L. Henry<sup>2)</sup> gezeigt worden ist, nur Schwefelwasserstoff und Acetonitril.

Es versteht sich von selbst, dass ich die Gelegenheit nicht versäumt habe, mit Hülfe des Schwefelphosphors die Darstellung des lange gesuchten Thioformamids anzustreben. Behandelt man eine Mischung von 2 Th. Formamid mit 1 Thl. Schwefelphosphor, welche man, da sie sich stark erwärmt, kühlen muss, mit wasserfreiem Aether, so nimmt derselbe eine höchst bitter schmeckende Substanz auf, welche nach dem Verdunsten des Aethers als ein gelbes Oel von unangenehmem Geruch zurückbleibt. Bleisalze liefern damit einen weissen Niederschlag, welcher bei Zusatz von Alkali schwarz wird. Mit Säuren behandelt, entwickelt dieses Oel Schwefelwasserstoff und Ameisensäure; Alkalien entbinden aus demselben Ammoniak. Hier liegt offenbar das Thioformamid vor, über welches ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung weiteren Bericht zu erstatten hoffe.

<sup>1)</sup> Bernthsen, diese Berichte X, 38.

<sup>2)</sup> Henry, diese Berichte II, 305 u. 494.