

125. August Bernthsen: Ueber die Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Säureamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 1. März; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Im Juni vorigen Jahres ¹⁾ habe ich zwei neue Darstellungsmethoden von Thiamiden organischer Säuren mitgetheilt, welche ebenso wie eine weitere, schon vorher von Wallach ²⁾ angegebene gestatteten, beliebige Repräsentanten dieser interessanten Körpergruppe, insbesondere die vorher unbekanntes, substituirten Thiamide, relativ leicht in grösserer Menge darzustellen. Ich habe bereits damals angegeben, dass ich mit Versuchen beschäftigt sei, solche Thiamide auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Säureamide darzustellen, wie folgende Stelle ³⁾ zeigt: „Während ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromäthyl und von Aldehyden auf z. B. Benzothiamid, so wie von fünffach Schwefelphosphor auf Benzanilid zu solchen zu gelangen suchte, stellte u. s. w.“ Aus dem eben erschienenen 3. Heft der Berichte ⁴⁾ ersehe ich, dass A. W. Hofmann, dem diese Bemerkung augenscheinlich entgangen ist, eben denselben Weg zur Darstellung von Thiamiden verfolgt, und ich sehe mich daher veranlasst, die von mir in dieser Richtung früher angestellten Versuche, die im letzten Halbjahr wegen anderweitiger Arbeiten nur wenig weiter geführt werden konnten, schon heute mitzutheilen.

Wird Benzanilid mit der halben Menge Phosphorpentasulfid in fein zerriebenem Zustand zusammengebracht, und das Gemisch vorsichtig wenige Augenblicke über der Flamme erwärmt, so verflüssigt es sich zu einem zähen, rothbraunen, beim Erkalten erstarrenden Syrup. Aus diesem lässt sich durch Ausziehen mit warmem Alkohol, Zusatz von Natronlauge und Eingiessen in viel Wasser, sowie Ausfällen mit Salzsäure, eine reichliche Menge einer flockigen bis körnigen, dunkelgelben Masse gewinnen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $95\frac{1}{2}$ — $96\frac{1}{2}$ ° schmilzt und die Eigenschaften des Benzothianilids besitzt.

Wegen der beträchtlichen Ausbeute bietet dieses Verfahren einen äusserst leichten und bequemen Weg zur Darstellung des Benzothianilids. (Bei Anwendung von mehr P_2S_5 , 1 Molekül auf 1 Molekül Benzanilid, erfolgt die Reaction anscheinend weniger glatt.)

Von nicht substituirten Amidon wurde dasjenige der α -Tolylsäure, Phenylacetamid, das gerade in grösserer Menge zur Verfügung stand, bis jetzt untersucht. Auch dies verflüssigt sich bei sehr gelindem Er-

¹⁾ Diese Berichte X, 1238.

²⁾ Ebendasselbst IX, 1216.

³⁾ Ebendasselbst X, S. 1238, Zeile 17 v. o.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 338.

wärmen mit Phosphorpentasulfid (3:2) unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung, und beim Ausziehen mit Aether geben ausser geringen Mengen des schwer löslichen Amids namhafte Mengen des von mir vor drei Jahren beschriebenen Phenylacetothiamids in Lösung; die sich ausscheidenden Krystalle erweisen sich, obgleich sie wegen der natürlich zunächst noch unvollkommenen Trennung von Amid schon bei etwa 90° (statt 98°) schmelzen, durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihr Verhalten gegen Bleiacetat und gegen Silbernitrat auf's Deutlichste als mit genanntem Thiamid identisch.

Augenscheinlich bietet also, wie dies durch die genannte Mittheilung Hofmann's in unzweifelhafter Weise weiter bestätigt wird, das Verhalten des Phosphorpentasulfids gegen Amide einen neuen Weg zur Darstellung beliebiger Thiamide, der besonders in den Fällen von praktischem Nutzen sein wird, in welchem die Trennung des Thiamids vom zugehörigen Amid ohne Schwierigkeit möglich ist. Ich bin damit beschäftigt, diese Verhältnisse und die Eigenschaften verschiedener, zum Theil schon von mir dargestellter Thiamide in Gemeinschaft mit Hrn. Trompetter weiter zu verfolgen ¹⁾.

126. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. August Bernthsen über die Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Säureamide.

In der Note, welche ich der Gesellschaft vorgetragen habe, macht mich Hr. Bernthsen darauf aufmerksam, dass er schon früher damit beschäftigt gewesen sei, Thioamide durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Säureamide darzustellen. Ich beeile mich zu erklären, dass mir die von ihm citirte Stelle entgangen war; ich würde sie sonst jedenfalls in meiner Notiz erwähnt haben. Aus dieser Stelle geht unzweifelhaft hervor, dass Hr. Bernthsen schon im Juni vorigen Jahres auf dem angeführten Wege Thioamide darzustellen gesucht hat. Nun scheint es mir aber doch ein Verschiedenes zu sein, wenn der Eine im Juni erwähnt, dass er gesucht und der Andere im darauffolgenden Februar mittheilt, dass er gefunden habe. Denn wenn man die citirte

¹⁾ Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich im Interesse einiger Schüler nochmals (cf. Berichte X, 2136) bemerken, dass auf Grund der schon im Jahre 1876 (diese Berichte IX, 1216) zuerst von mir erfolgten Mittheilung über eine Methode zur Darstellung von Thiamiden, welche von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist und sehr ausgiebige Ausbeute liefert, verschiedenartige Thiamide, namentlich auch der Oxalsäure-Reihe, im hiesigen Institut dargestellt werden und dass die Untersuchung dieser Thiamide nach den gleichfalls schon angedeuteten Richtungen fortgesetzt wird. Verzichtet wird natürlich auf die Bearbeitung der Formothiamide, deren Bildung mittelst einer neuen Reaction Hr. A. W. Hofmann neuerdings dargethan hat.