

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.

Stelle von da, wo Hr. Bernthsen abbricht, weiter liest, so ergibt sich daraus nicht weniger unzweifelhaft, dass ihm die Darstellung der Thioamide mittelst Phosphorpentasulfid damals nicht gelungen war. Hr. Bernthsen sagt nämlich, während er mit Hülfe des Schwefelphosphors zu den Thioamiden zu gelangen suchte: „stellte Hr. Leo im hiesigen Laboratorium durch Behandlung des Wallach'schen Benzanilidchloride mit Schwefelwasserstoff einen Körper dar, der als Benzothianilid zu bezeichnen ist. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung substituierter Thioamide angedeutet“.

Dann heisst es unmittelbar darauf: „Mittlerweile ist es auch mir gelungen, durch zwei ganz allgemeine Reactionen mit Leichtigkeit zu substituirten Thioamiden zu gelangen, bei welchen die Amidine einbasischer Säuren als Ausgangsmaterial dienen.“ Und nun werden diese Methoden beschrieben, welche in der Einwirkung 1) des Schwefelwasserstoffs und 2) des Schwefelkohlenstoffs auf die Amidine bestehen. Von Versuchen mit Schwefelphosphor ist nicht weiter die Rede.

Wenn nun Hr. Bernthsen in der Mittheilung, welche ich soeben der Gesellschaft verlesen habe, hinsichtlich der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Benzanilid angebt: „Wegen der beträchtlichen Ausbeute bildet dieses Verfahren einen äusserst leichten und bequemen Weg zur Darstellung des Benzothianilids“, so darf man wohl annehmen, dass ihm diese Thatsache im Juni des vorigen Jahres noch nicht bekannt gewesen; es wäre wenigstens schwer verständlich, weshalb er gerade das einfachste und ergiebigste Verfahren für die Darstellung der Thioamide unerwähnt gelassen haben sollte.

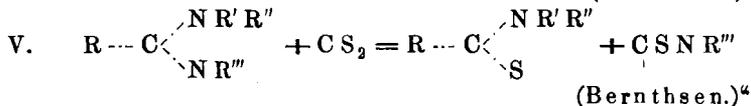
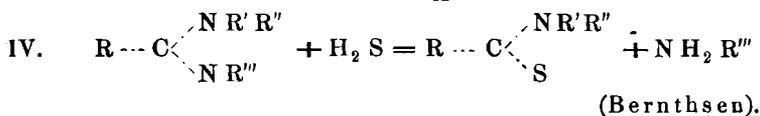
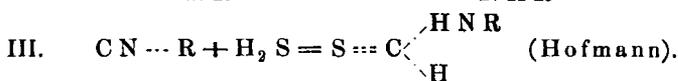
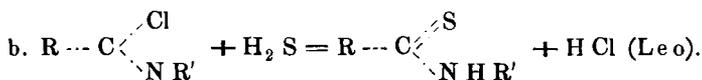
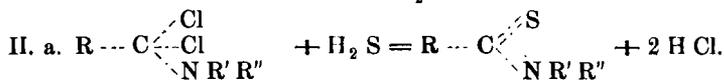
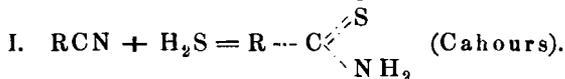
Er hat also jedenfalls die Trefflichkeit dieser Methode und die Allgemeinheit dieser Reaction erst später aufgefunden, und da muss ich nun allerdings bedauern, dass er den Chemikern seinen Fund so lange vorenthalten habe, bis derselbe auch von einem Anderen gemacht und veröffentlicht worden ist. Diese Zurückhaltung ist um so befremdlicher, als es Hrn. Bernthsen nicht unbekannt war, dass bereits vor seiner Mittheilung ein Anderer Versuche über das Thioformanilid bekannt gemacht, und auch dabei angeführt hatte, dass er in dieser Richtung weiter arbeiten werde. Lag es doch nicht gerade ausser dem Bereiche der Möglichkeit, dass jener Andere gleichfalls auf den Gedanken kommen könne, sich des von Hrn. Kekulé in die Wissenschaft eingeführten und seitdem oft benutzten Hilfsmittels, den Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs zu substituieren, für die Darstellung des Thioformanilids zu bedienen.

Jedenfalls würde eine solche Mittheilung auch denen, welche sich in dem Laboratorium zu Bonn, also in Hrn. Bernthsen's nächster Nähe, mit Arbeiten ganz ähnlichen Inhalts beschäftigten, in hohem Grade willkommen gewesen sein. Die Darstellungsmethode der Thioamide mittelst Phosphorpentasulfids aber scheint dort ganz unbekannt

geblieben zu sein. In einer von Hrn. Hans Leo im Decemberheft der chemischen Gesellschaft mitgetheilten in dem Laboratorium zu Bonn ausgeführten Arbeit über substituirte Thioamide¹⁾, wird des Schwefelphosphors mit keiner Sylbe Erwähnung gethan, und das Gleiche gilt von der schönen Dissertation desselben Forschers über substituirte Thioamide²⁾, welche im Februar dieses Jahres der Facultät zu Bonn vorgelegen hat. In diesem Aufsätze beschreibt Hr. Leo ausführlich die Darstellung des Thiobenzanilids, welches er durch Behandlung des Benzanilids mit Phosphorpentachlorid und acht-tägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das in Benzol gelöste Chlorid des Benzanilids gewann. Hr. Leo hat damals gewiss nicht gewusst, dass man durch Behandlung des Benzanilids mit Phosphor-pentasulfid den von ihm untersuchten Körper in wenigen Stunden darstellen kann, während der Weg, den er einschlug, Tage erforderte.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Dissertation des Hrn. Leo keineswegs ausschliesslich die von ihm dargestellten Körper schildert, sondern eine umfassende Zusammenstellung alles dessen giebt, was ihm bei Abfassung seines Aufsatzes über Thioamide bekannt war. Am Schlusse der Abhandlung werden die Methoden zur Darstellung von Thioamiden nochmals in folgenden Worten recapitulirt.

„Wir kennen also jetzt 5 Methoden zur Darstellung von Thiamiden, von denen die von Bernthsen und mir ganz allgemeine Geltung haben. Diese Methoden sind folgende:



¹⁾ H. Leo, diese Berichte X, 2133.

²⁾ Hans Leo, Ueber substituirte Thiamide. Inaugural-Dissertation der philosophischen Facultät zu Bonn vorgelegt und mit den beigelegten Thesen vertheidigt am 16. Februar 1878.

Der „leichten und bequemen“ Methode der Darstellung der Thioamide mittelst Schwefelphosphors, welche Hr. Bernthsen entdeckt hat, wird auch hier mit keiner Sylbe gedacht.

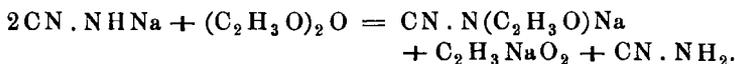
Schliesslich muss ich mich bei der Gesellschaft entschuldigen, dass ich in einer rein persönlichen Angelegenheit, die überdies ein Object von wenig erheblicher Bedeutung betrifft, ihre kostbare Zeit in Anspruch genommen habe.

Correspondenzen.

127. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Das Journal für practische Chemie (Bd. 17, 1) enthält folgende chemische Abhandlungen:

O. Mertens „Ueber einige Säurecyanamide“. Hr. Mertens hat Essigsäureanhydrid auf Natriumcyanamid einwirken lassen und erhalten Natriumacetylcyanamid nach der Gleichung



Die Natriumverbindung wurde in die in Wasser unlösliche Silberverbindung und letztere durch H_2S in das freie Acetylcyanamid übergeführt, welches jedoch wegen seiner physikalischen Eigenschaften (gelbliche nicht zu reinigende Flüssigkeit) nicht analysirt worden ist. Die Silberverbindung wurde endlich mittelst Chloracetyl in das Diacetylcyanamid $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ verwandelt, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 65° sich zersetzt. Dagegen erhielt Hr. Mertens durch Einwirkung von Chloracetyl auf Kupfercyanamid Acetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$.

In gleicher Weise hat Hr. Mertens die Silber- und Natriumsalze des Butyryl- und Valerylcyanamid dargestellt und endlich mittelst Lactid und Natriumcyanamid Lactocyanamid $\text{CN} \cdot \text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$, als feste, schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Substanz.

Von Hrn. E. v. Bibra ist eine Reihe kleinerer, chemisch technischer Mittheilungen geliefert.

1) Wiederherstellung alter, unleserlich gewordener Schrift. Sie kann erreicht werden durch Ueberpinseln der Schrift mit Schwefelammonium, Entfernen des überschüssigen NH_4HS durch Wasser und Trocknen des Papiers oder Pergaments bei gelinder Wärme oder zwischen Fliesspapier. Häufig jedoch lässt die Intensität der Schwärze nach einigen Wochen nach.