

**282. Richard Willstätter und Theodor Wirth:
Über Thioformamid.**

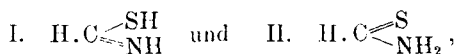
[Mitteil. aus dem Chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingeg. am 26. April 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Großmann.)

Das Thioformamid ist noch nicht beschrieben worden, man kennt nur einige Alkylamide der Thioameisensäure. In seiner Arbeit über die Schwefelung von Säureamiden mit Phosphorpentasulfid hat A. W. Hofmann¹⁾ mitgeteilt, daß er »die Gelegenheit nicht versäumt habe, mit Hilfe des Schwefelphosphors die Darstellung des lange gesuchten Thioformamids anzustreben«. A. Hantzsch²⁾ hat in seinen schönen Untersuchungen über Thiazole das Verfahren von Hofmann verbessert; doch »gelang es leider auch so nicht, das schon wiederholt gesuchte Thioformamid zu isolieren; eine Erwartung, die allerdings schon von vornherein in Berücksichtigung der vergeblichen Versuche A. W. v. Hofmanns nur eine sehr bescheidene sein konnte«.

Wird die Schwefelung von Formamid gut ausgeführt, so entsteht ein öliges Produkt, das, wie Hofmann schon bemerkt hat, die Reaktionen eines Thioamids zeigt. Allein es enthält noch etwa 20% Schwefel zu wenig.

Die Isolierung des Thioformamides in reinem Zustand ist auf Grund der Beobachtung gelungen, daß es ein Hydrat bildet, welches zwar in Wasser spielend löslich ist, das aber im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung aus der wäßrigen Lösung in Äther übergeht. Dadurch wird das Thioamidhydrat von dem beigemischtem Formamid quantitativ getrennt. Wasserfrei erhält man das Thioformamid durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die ätherische Lösung des Hydrates.

Thioformamid krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 28—29° zu einem Öl von gelber Farbe schmelzen; es ist leicht zersetzlich. Mit einem Molekül Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem Salze, das gleichfalls sehr zersetzlich ist. Das Amid ist tautomer im Sinne der Formeln:

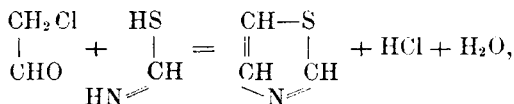


und es reagiert auf Lackmus sauer; hingegen sind die im Folgenden beschriebenen Alkylamide (z. B. das Diphenylamid) der Thioameisensäure, die nicht nach der Formel I reagieren können, neutral.

¹⁾ Diese Berichte **11**, 338 [1878].

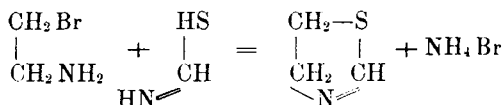
²⁾ Ann. d. Chem. **250**, 257, 264 [1889].

Thioformamid ist ein schönes Material für die Synthesen, welche bis jetzt mit den Amiden homologer Thiofettsäuren ausgeführt worden sind. So liefert es nach der Methode der Thiazol-Synthesen von A. Hantzsch¹⁾ mit Chlor-acetaldehyd das Thiazol selbst:



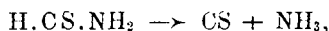
das bisher nur aus dem Aminothiazol durch Diazotieren erhalten worden ist²⁾.

Mit Bromäthyl-amin liefert Thioformamid gemäß der Thiazolin-Synthese von S. Gabriel und C. v. Hirsch³⁾:



das noch unbekannte Thiazolin.

Das Interesse an dem Thioformamid richtet sich hauptsächlich auf seine Dissoziation und auf die Spaltung seines Chlorhydrates in der Wärme. Es war zu untersuchen, ob der Zerfall dieser Verbindungen zu dem schon oftmals vergeblich gesuchten⁴⁾ Kohlenmonosulfid führt:



ähnlich wie die Spaltung von Formamid beim Erhitzen und namentlich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff Kohlenoxyd liefert⁵⁾. Es hat sich indessen gezeigt, daß bei den Zersetzungen von Thioformamid kein Kohlenmonosulfid entsteht.

Bei der Zersetzung des Thioformamids durch Erhitzen werden überwiegend Schwefelwasserstoff und Blausäure gebildet: $\text{H.CS.NH}_2 \rightarrow \text{CNH} + \text{H}_2\text{S}$. Ein kleiner Teil der Blausäure tritt in der interessanten Form des dimolekularen Cyanwasserstoffes auf,

¹⁾ Ann. d. Chem. **250**, 257 [1889].

²⁾ A. Hantzsch und G. Popp. Ann. d. Chem. **250**, 273 [1889].

³⁾ Diese Berichte **29**, 2609 [1896].

⁴⁾ Siehe namentlich A. Deninger, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 346 [1895]; dazu E. J. Russel und N. Smith, Journ. Chem. Soc. **81**, 1538 [1902]; ferner J. Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 187 [1903]; dazu A. Stock und H. Küchler, diese Berichte **36**, 4336 [1903], sowie N. Smith, Chem. News **89**, 25 [1904]; ferner C. v. Than, Chem.-Ztg. **27**, 437 [1903] und Nekrolog von F. Konek v. Norwall, Chem.-Ztg. **32**, 673 [1908]; ferner A. Hantzsch und H. Hibbert, diese Berichte **40**, 1518 [1907].

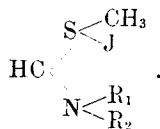
⁵⁾ O. Wallach, diese Berichte **15**, 210 [1882].

den J. U. Nef¹⁾ entdeckt hat. Viel reichlicher entsteht das Dimere beim Erwärmen des Thioformamidhydrates unter vermindertem Druck.

Die Zersetzung des Thioamid-chlorhydrates haben wir durch Erhitzen mit und ohne Verdünnungsmittel in Chlorwasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Stickstoff-Atmosphäre untersucht. Als Spaltungsprodukte wurden gebildet: Schwefelwasserstoff, Blausäure, Chlorwasserstoff, Chlorammonium, Kohle, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd. Dieses letztere scheint von einer Verunreinigung des Chlorhydrates zu stammen oder von einer geringen Zersetzung derselben durch Luftfeuchtigkeit vor dem Versuche. Wenn man aus den gasförmigen Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff mit trockenem Cyansilber absorbiert und Schwefelkohlenstoff durch Abkühlen kondensiert, so erhält man kein schwefelhaltiges Gas.

Der Schwefelkohlenstoff ist wahrscheinlich aus intermediär gebildetem Kohlenmonosulfid nach der Gleichung $2CS \rightarrow CS_2 + C$ entstanden.

Zur Untersuchung von Dissoziationserscheinungen haben wir auch eine Reihe von sekundären Alkylamiden der Thioameisensäure dargestellt, bei denen die unerwünschte Abspaltung von Schwefelwasserstoff ausgeschlossen ist. Einige Anilide²⁾ der Thioameisensäure sind schon bekannt, aber nur ein Alkylamid, nämlich das Thioformäthylamid, das J. U. Nef³⁾ aus Äthylisonitril mit Schwefelwasserstoff erhalten hat. Die Thioformdialkyl- und -diaryl-amide sind sehr beständige Verbindungen. Salze liefern sie nicht. Mit Jodmethyl⁴⁾ geben sie gut krystallisierte, aber sehr zersetzliche Verbindungen, die das Halogealkyl offenbar an den Schwefel gebunden enthalten:



Das Jodmethylat des Thioformdimethylamids z. B. spaltet schon bei kurzem Erwärmen mit Alkohol jodwasserstoffsäures Dimethylamin ab. Kohlenmonosulfid tritt bei den Zersetzungen dieser alkylierten Thioamide nicht auf.

¹⁾ Ann. d. Chem. **287**, 265, 337 [1895].

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte **10**, 1095 [1877] und **11**, 338 [1878]; A. Bernthsen, Ann. d. Chem. **192**; 35 [1878]; A. Senier, diese Berichte **18**, 2293 [1885]; E. Gudemann, diese Berichte **21**, 2549 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. **280**, 297 [1894].

⁴⁾ Ein ähnliches Jodmethylat und Bromäthylat hat A. Bernthsen (Ann. d. Chem. **192**, 56 [1878]) aus Phenylacetothiamid dargestellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von rohem Thioformamid.

Der Verlauf der Reaktion von Formamid mit Schwefelphosphor hängt ganz und gar ab von kleinen Einzelheiten der Arbeitsweise. Man muß mit kleinen Portionen und zwar ohne Verdünnungsmittel¹⁾ arbeiten und die Einwirkung durch Kühlen mit Wasser mäßigen. Die Reaktion wird erst bei längerem Stehen vollständig, und das Produkt wird von Äther nur langsam ausgezogen.

Die Reinheit des Formamids scheint von geringem Einfluß zu sein; das käufliche Amid, welches Ameisensäure und Wasser enthält, lieferte uns die nämlichen Ausbeuten wie reines Ausgangsmaterial²⁾. Dagegen ist es wichtig, reines destillirtes Phosphorpentasulfid in fein gepulverter Form anzuwenden.

100 g Formamid verteilen wir in 20 Rundkölbchen, die verschlossen und mit Wasser gekühlt werden. In jedes tragen wir 2.5—3 g Schwefelphosphor in etwa 3 Portionen im Laufe einer Stunde ein und zwar so, daß sich nirgends Klumpen von Schwefelphosphor zusammenballen, weil dort sonst die Reaktion unter Bräunung und Aufblähen der Masse zu heftig wird. Dies läßt sich verhüten, wenn man während des Eintragens mit einem Glasstab unrührt, so daß die breiige Masse homogen wird. Nach dem Eintragen kühlt man nur noch kurze Zeit und läßt dann ca. 2 Stunden ohne Kühlung stehen. Dann wird jedes Kölbchen mit 50 ccm Äther beschickt; die Vollendung der Reaktion erfordert noch weiteres 2—3 Tage langes Stehen. Danach wird die gelbe Lösung abfiltriert und die hinterbleibende zähe Masse noch wiederholt mit Äther ausgezogen. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisiert etwas Schwefel aus; die davon abgetrennte Lösung darf vollends nur im Vakuum eingedampft werden. Wir erhielten so das rohe Thioformamid stets in einer Ausbeute von 45—50 % des angewandten Amids als ein hellgelbes Öl. Die Analysen von Prä-

¹⁾ Zur Gewinnung der homologen Thioamide ist es nach A. Hantzsch (Ann. d. Chem. **250**, 264 [1889]) zweckmäßig, die Schwefelung unter Benzol als Verdünnungsmittel vorzunehmen. Nicht so bei der Schwefelung von Formamid, das, wie auch Thioformamid, in Benzol unlöslich ist.

²⁾ Zur Reinigung des käuflichen Formamides leiten wir Ammoniakgas ein bis zur schwach alkalischen Reaktion und fällen dann mit Aceton das Ammoniumformiat aus. Die abfiltrierte Acetonlösung wird getrocknet und das Amid nach dem Eindampfen im Vakuum destilliert. Den Siedepunkt haben P. C. Freer und P. L. Sherman (Amer. Chem. Journ. **20**, 223 [1898]) unter 0.5 mm Druck bei 85—95° angegeben. Wir finden 105—106° unter 11 mm Druck.

paraten verschiedener Darstellung ergaben nur 30.2—36.6% Schwefel, während sich für das Thioformamid 52.2% berechnen.

Hydrat.

Das rohe Amid, welches nur wenige Tage haltbar ist, wird bald nach der Bereitung in der dreifachen Menge Wasser gelöst. Dabei scheidet sich etwas fein verteilter Schwefel aus, den man durch Schütteln zusammenballt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und zwar möglichst schnell, da sonst aufs neue Schwefel frei wird. Das Thioamid wird dadurch nicht ausgeschieden, aber es läßt sich durch sechs- bis zehnmaliges Ausschütteln mit Äther als Hydrat extrahieren. Formamid bleibt unter diesen Bedingungen quantitativ in der wäßrigen Schicht, und man kann daraus eine kleine Menge durch Ausfällen des Ammoniumsulfats mit Aceton und Abdampfen der filtrierten Lösung zurückgewinnen. Der Äther färbt sich hellgelb an, solange er Substanz aufnimmt. Man trocknet mit Natriumsulfat, dampft ein und zwar zum Schluß im Vakuum. Dabei hinterbleibt in einer Ausbeute von 60—65% des Rohproduktes ein gelbes Öl, das ein Hydrat des Thioformamids darstellt. Um die Substanz für die Analyse von den letzten Spuren von Lösungsmittel zu befreien, haben wir sie mit eingetauchter Capillare eine halbe bis ganze Stunde lang bei Zimmertemperatur mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

I. 0.1772 g Sbst.: 0.5240 g BaSO₄. — II. 0.1014 g Sbst.: 0.3060 g BaSO₄ (nach Carius).

CH₃NS + H₂O. Ber. S 40.51. Gef. S I. 40.62, II. 41.46.

Unter diesen Umständen verliert das Hydrat allmählich Wasser. Das Präparat für Bestimmung III war eine Stunde bei 25—35°, für Bestimmung IV ebensolange neben einer Vorlage von Phosphorpentoxyd bei 60—70° evakuiert (12—13 mm).

III. 0.1484 g Sbst.: 0.4954 g BaSO₄. — IV. 0.1794 g Sbst.: 0.6381 g BaSO₄ (nach Carius).

Gef. S III. 45.84, IV. 48.85.

Reines Thioformamid, (CH₃NS).

Das Thioformamidhydrat gibt sein Wasser beim Stehen der ätherischen Lösung über Phosphorpentoxyd vollständig ab. Man kann nicht gut zum Entwässern direkt die nur mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung des Hydrates verwenden, sondern es empfiehlt sich, zuerst das Hydrat in Substanz zu isolieren, dasselbe an der Pumpe bei gelinder Wärme wasserärmer zu machen und aufs neue mit dem zehnfachen Volumen wasserfreien Äthers zu verdünnen. Man verwende für eine Ausbeute aus 100 g Formamid ungefähr 25 g Phosphorpentoxyd und trägt dieses langsam ein. Nach eintägigem Stehen wird die

gelbe Ätherlösung filtriert und auf ca. 100 ccm eingeeengt; sollte sie sich dabei trüben, so schüttelt man nochmals mit wenig Phosphor-pentoxyd und wiederholt die Filtration. Die konzentrierte Lösung wird auf -15° abgekühlt und langsam mit ebenfalls gekühltem, trockenem Petroläther versetzt (ca. 200 ccm); auch Chloroform kann zur Ausfällung dienen. Das Amid scheidet sich in schönen, weißen Krystallmassen aus, es wird in der Kälte im Phosphor-pentoxyd-Exsiccator scharf abgesaugt, mehrmals mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und dann noch eine Viertelstunde im evakuierten Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an auskrystallisiertem Amid beträgt 16—20 g; einige Gramme bleiben in der Mutterlauge zurück.

Die Substanz ist in krystallisiertem Zustand nur kurze Zeit unverändert haltbar. Die Krystalle färben sich schon nach einer Stunde gelblich, indem kleine Partikel schmelzen, und sie lösen sich dann in Äther nicht mehr klar auf. Bei der spontanen Zersetzung des Amids entstehen dunkelgelbe, schließlich braunrote, sirupöse Massen, die in Äther unlöslich sind. Dagegen kann man das Thioamid monatelang ganz ohne Zersetzung in absolut-ätherischer Lösung aufbewahren, am besten über wenig Phosphor-pentoxyd.

Zur vollständigen Reinigung der Substanz wird die Abscheidung aus ätherischer Lösung mit Petroläther wiederholt. Auch läßt sich das Thioformamid schön unkrystallisieren aus Essigester. Es ist zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht darin löslich, krystallisiert aber bei starker Abkühlung in durchsichtigen, glänzenden Prismen aus. Es schmilzt konstant bei $28-29^{\circ}$. Für die Analysen wurde die Substanz nach kurzem Aufbewahren im Exsiccator geschmolzen und in Kugeln gefüllt. Für die Bestimmungen I, II, V, VI dienten einmal mit Petroläther abgeschiedene Präparate, für III, IV, VII ein nochmals umgefälltes Präparat.

I. 0.1133 g Sbst.: 0.0838 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — II. 0.1634 g Sbst.: 0.1210 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — III. 0.1564 g Sbst.: 0.1148 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — IV. 0.1295 g Sbst.: 27.16 ccm N (17.5° , 723 mm). — V. 0.1377 g Sbst.: 0.5228 g BaSO_4 . — VI. 0.1053 g Sbst.: 0.3997 g BaSO_4 . — VII. 0.1282 g Sbst.: 0.4913 g BaSO_4 (nach Carius).

CH_2NS . Ber. C 19.63, H 4.94,
 Gef. » I. 20.16, II. 20.18, III. 20.02, » I. 5.18, II. 5.14, III. 5.01,
 Ber. N 22.97, S 52.25.
 Gef. » IV. 22.97, » V. 52.13, VI. 52.12, VII. 52.61.

Am reinsten erhielten wir das Thioformamid, indem wir ein dreimal umgefälltes Präparat in Chlorhydrat überführten und die ätherische Suspension des frisch bereiteten Salzes mit trockenem Ammoniak zerlegten; die Abscheidung aus per entstandenen ätherischen Lösung erfolgte nach dem Abfiltrieren von gebildetem Chlorammonium wie oben beschrieben.

VIII. 0.2790 g Sbst.: 0.2042 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — IX. 0.3098 g Sbst.: 1.1749 g BaSO₄.

CH₃NS. Ber. C 19.63, H 4.94, S 52.25.

Gef. » VIII. 19.95, » 5.17, » IX. 52.08.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode mit Äther als Lösungsmittel.

I. 0.1516 g Sbst., gelöst in 16.49 g: $d = 0.31^\circ$. — II. 0.3658 g Sbst., gelöst in 16.49 g: $d = 0.68^\circ$.

CH₃NS. Ber. M 61.1. Gef. M I. 63.8, II. 68.9.

Thioformamid ist in krystallisiertem Zustand farblos; geschmolzen und in indifferenten Lösungen ist es gelb, schwach gelb in wässriger Lösung. Der Substanz ist ein anhaftender Geruch eigen; wenn sie der Zersetzung anheimfällt, wird der Geruch viel intensiver und unangenehmer. Der Geschmack des Amids ist sehr bitter. Die Substanz ist selbst im Vakuum nicht destillierbar; sie zersetzt sich beim Erhitzen und hinterläßt amorphe, hochmolekulare schwefelhaltige Produkte; in den entweichenden Gasen haben wir Blausäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak nachgewiesen.

Mit Wasser ist Thioformamid in jedem Verhältnis mischbar und zwar unter Abkühlung; es reagiert auf Lackmus entschieden sauer. Auch mit Äther, worin Formamid unlöslich ist, ist die Substanz mischbar und in Alkohol, Aceton, Essigester spielend löslich; dagegen ist sie in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff in der Kälte unlöslich und beim Erwärmen nur ganz wenig löslich.

Beim Kochen mit Wasser entwickelt die Substanz Schwefelwasserstoff, beim Übergießen mit Alkalilauge sogleich Ammoniak, mit konzentrierter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. In schwefelsaurer Lösung wird Permanganat momentan entfärbt unter Abscheidung von Schwefel; Fehlingsche Lösung wird in der Kälte reduziert. Mit Silbernitrat liefert das Thioamid rasch Schwefelsilber, mit Blei-, Kupfer- und Quecksilberlösung gibt es Niederschläge, die sich leicht in die Sulfide verwandeln. Bei Gegenwart von Salzsäure gibt Sublimat eine weiße, krystallinische Fällung; aus den ätherischen Lösungen der Komponenten erhält man ein beständigeres Quecksilberdoppelsalz. Thioformamid bildet mit vielen Reagenzien z. B. mit Brom und mit Phosphortrichlorid ätherunlösliche Additionsprodukte, die leicht wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Natrium wirkt auf das unverdünnte Amid sehr heftig und unter Feuererscheinung, mit der ätherischen Lösung reagiert das Metall auch in fein verteilter Form nicht. Die ätherische Lösung wird auch von gasförmigem Ammoniak nicht gefällt.

Die Substanz reagiert mit konzentrierter Cyankaliumlösung unter Erwärmung und liefert einen Krystallbrei von Chrysean¹⁾, wie dies G. Hellsing²⁾ schon mit dem Rohprodukt der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Formamid nach Hofmann beobachtet hat. Mit Benzophenonchlorid gibt das Thioamid schön die Reaktion von Tschugaeff³⁾, und zwar tritt die blaue Farbe schon in der Kälte beim Stehen der ätherischen Lösung mit dem Chlorid auf.

Bildung von dimolekularer Blausäure aus Thioformamid.

Beim Erhitzen von Thioformamid im Vakuum treten in sehr geringer Menge Krystalle der dimolekularen Blausäure auf; in erheblicher Ausbeute erhält man sie bei der Zersetzung des Thioamidhydrats durch langsames Erwärmen unter niedrigem Druck. Anfangs entweicht nur Wasser; bei ca. 60° Badtemperatur erfolgt starke Gasentwicklung, die den Druck erheblich ansteigen läßt, und bei 80° treten im Abflußrohr große, stark glänzende Krystalle auf. Sie lassen sich am reinsten isolieren (z. B. 1.4 g aus 8 g Hydrat), wenn man die Vorlage nur mit Eis kühlt; natürlich bedingt dabei die außerordentliche Flüchtigkeit der Substanz große Verluste. Das Destillat wird wohl reichlicher beim Kühlen mit Kohlensäure und Äther, indessen kondensiert sich dann auch flüssiger Schwefelwasserstoff zugleich mit gelben, schwefelhaltigen Produkten, die schwer von den Krystallen abzutrennen sind.

Das schöne Sublimat haben wir durch Umkrystallisieren aus Äther, der dabei stark abgekühlt werden muß, vollends gereinigt; es erwies sich als dimolekulare Blausäure, die J. U. Nef⁴⁾ aufgefunden und als Imidoformylecyanid von der Formel $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{N} \end{array}$ betrachtet hat. Das Spal-

tungsprodukt des Thioformamids stimmte fast in jeder Hinsicht mit der genauen Beschreibung von Nef überein; der Vergleich mit aus Cyanwasserstoff gewonnenen Präparaten bestätigte die Identität.

Die Substanz krystallisiert in stark lichtbrechenden Rhomboedern, die sehr flüchtig und in den üblichen Solvenzien sehr leicht löslich sind. Den Schmelzpunkt (nach Nef 87°) finden wir konstant bei 81—82° bei Präparaten verschiedener Darstellung, auch nach Umkrystallisieren und Destillation. Für die Analyse wurde die Substanz geschmolzen und in eine Kugel gefüllt.

0.1055 g Sbst.: 0.1731 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

(CNH)₂. Ber. C 44.41, H 3.73.

Gef. » 44.75, » 3.98.

¹⁾ O. Wallach, diese Berichte **7**, 902 [1874].

²⁾ Diese Berichte **32**, 1497 [1899]. ³⁾ Diese Berichte **35**, 2473 [1902]

⁴⁾ Ann. d. Chem. **287**, 265, 337 [1895].

Nef ist zum Imidoformylcyanid auf folgende Weise gelangt: Das Reaktionsprodukt von Blausäure mit Chlorwasserstoff und Alkohol gab beim Behandeln mit Ätznatron und Destillieren ein hochsiedendes Öl, welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Imidoformylcyanid abspaltete (2—3 g aus 30 g Blausäure). Ferner beobachtete Nef dasselbe, allerdings nur in Spuren (einige Milligramm aus 10 g Salz), beim Erwärmen des Blausäure-sesquichlorhydrats mit Chinolin.

Reichlicher als unter letzteren Bedingungen, aber auch nur in schlechter Ausbeute (ca. 0.1 g aus 10 g Salz) erhalten wir das Cyanid aus dem Chlorhydrat von L. Claisen und F. Matthews¹⁾, indem wir es in trockenem Äther suspendieren und mit einem raschen Strom von trockenem Ammoniakgas behandeln; die abfiltrierte Ätherlösung hinterläßt bei vorsichtigem Eindampfen die kristallisierte Substanz.

Chlorhydrat des Thioformamids.

Das Salz wird aus der Lösung des Thioamids in wasserfreiem Äther durch trocknen Chlorwasserstoff als dichter, weißer, undeutlich kristallinischer Niederschlag gefällt, der unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit möglichst schnell abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen wird. Das Salz ist äußerst zersetzlich, im evakuierten Exsiccator erleidet es so rasch Dissoziation, daß es unmöglich ist, Präparate für die Analyse von anhaftendem Äther zu befreien ohne gleichzeitigen Verlust von Chlorwasserstoff. Die Analysenzahlen geben daher differierende Werte; sie zeigen nur, daß das Amid ein Molekül Chlorwasserstoff aufnimmt. Für die Bestimmungen I, II, IV, V war die Substanz sehr kurz, bei III und VI länger, nämlich 45 Minuten, im evakuierten Exsiccator belassen.

I. 0.1641 g Sbst.: 0.2296 g AgCl. — II. 0.2402 g Sbst.: 0.3521 g AgCl.
— III. 0.1513 g Sbst.: 0.2021 g AgCl. — IV. 0.1836 g Sbst.: 0.4428 g BaSO₄.
— V. 0.2353 g Sbst.: 0.5723 g BaSO₄. — VI. 0.1264 g Sbst.: 0.3115 g BaSO₄.

(Alle Bestimmungen nach Carius). CH₃NS, HCl.

Ber. Cl 36.34, S 32.86.

Gef. » I. 34.40, II. 36.41, III. 33.03, » IV. 33.19, V. 33.40, VI. 33.83.

Das Chlorhydrat zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt; im Exsiccator wird die Substanz unter starker Gewichtsabnahme schmierig und gelblich. In gut verschlossenen Flaschen läßt sie sich ohne augenfällige Veränderung beliebig lange aufbewahren: aber nur in ganz frischem Zustand löst sich das Salz klar in Wasser, und zwar spielend leicht; schon nach einer Stunde gibt es eine trübe Lösung, ältere Präparate scheiden beim Aufnehmen mit Wasser den Schwefel ab. Mit Silbernitrat gibt die Lösung sogleich Chlor- und Schwefelsilber. In Alkohol löst sich das Chlorhydrat mäßig leicht;

¹⁾ Diese Berichte **16**, 311 [1883]; vergl. dazu L. Gattermann und K. Schnitzspahn, diese Berichte **31**, 1770 [1898]; F. B. Dains, diese Berichte **35**, 2496 [1902].

nach dem Kochen dieser Lösung wird durch Äther nur Salmiak gefällt. Das frische Salz gibt, in Äther suspendiert, mit Ammoniakgas wieder reinstes Thioamid.

Dissoziation des Thioformamid-chlorhydrats.

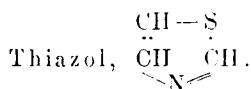
Für die Untersuchung der Dissoziation beim Erhitzen haben wir das Amidchlorhydrat so rein und frisch als möglich angewandt; aber es ist (wie die Bildung von Kohlenoxyd zeigt) bei der Isolierung und beim Einfüllen des sehr zersetzlichen Salzes nicht möglich gewesen, die Wirkung der Luftfeuchtigkeit ganz auszuschließen. Die Substanz wurde in Portionen von 2 g erhitzt, entweder unverdünnt in einem Eisenfeilebad auf 400—500° oder verdünnt mit Paraffinöl, mit Methyl-diphenylamin oder Diphenylamin über der Flamme bis zum Sieden des betreffenden Verdünnungsmittels. Die Luft im Erhitzungsgefäß war verdrängt durch Kohlendioxyd, Stickstoff, Chlorwasserstoff oder am besten durch Schwefelwasserstoff, und die Gaswege waren durch Evakuieren möglichst von Luft befreit. Die entwickelten Gase (400 bis 500 ccm) sind zunächst über Quecksilber aufgefangen worden. Der möglichen Unbeständigkeit des gesuchten Kohlenmonosulfids haben wir Rechnung getragen durch Vermeiden von Säure, Alkali oder überhaupt einer wäßrigen Flüssigkeit beim Auffangen oder Reinigen des Rohgases. Der Rückstand von der trocknen Destillation bestand aus Salmiak, Kohle und schwefelhaltiger, harziger Substanz. Das rohe Gasgemisch haben wir von den Hauptbestandteilen Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Blausäure befreit durch Absorptionsgefäße, die mit Quecksilberoxyd oder Brenzcatechinblei, am zweckmäßigsten mit Cyansilber, beschickt waren; in letzterem Falle ist der entbundene Cyanwasserstoff in einer auf -20° abgekühlten Röhre mit Glaswolle zurückgehalten worden. Das so gereinigte Gas enthält noch Schwefel in Form von Schwefelkohlenstoff, von dem ein Teil schon mit der kondensierten Blausäure beseitigt ist. Leitet man das Gas durch Triäthylphosphin, so krystallisiert daraus die charakteristische rote Verbindung mit Schwefelkohlenstoff aus, die A. W. Hoffmann¹⁾ beschrieben hat. Durch Abkühlen mit flüssiger Luft erhielten wir den Schwefelkohlenstoff rein in krystallisiertem Zustand. Es genügt aber auch, das von Schwefelwasserstoff und Blausäure befreite Gas zur Verdichtung der letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff durch Röhren mit Glaswolle zu leiten, die mit Kohlensäure und Äther gekühlt sind. Dann weist das Gas keinen Gehalt von Schwefel mehr auf.

Zur Analyse haben wir das rohe oder gereinigte Gas nach der Methode von M. Dennstedt verbrannt, die wir für Gase gut anwend-

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 1, 26, 59 [1861/62].

oar finden, indem wir diese durch einen Daniellschen Hahn aus schwer schmelzbarem Glase in das Verbrennungsrohr eintreten lassen. So haben wir die Methode zum Beispiel mit Kohlenoxysulfid erprobt.

Das nach allen Reinigungen übrig bleibende Gas war fast reines Kohlenoxyd; wir haben es mit allen Reaktionen identifiziert. Beim Erhitzen des Amidsalzes in Chlorwasserstoff- oder Schwefelwasserstoff-Atmosphäre und Anwendung von Cyansilber wurde es 80—90-prozentig erhalten, also nur wenig durch Luft verunreinigt. Die Ausbeute an Kohlenoxyd betrug 30—36 ccm aus 2 g Thioformamidchlorhydrat, mithin traten 6.5—7.8 % des Thioamidkohlenstoffs in Form von Kohlenoxyd auf.



Thioformamid kondensiert sich analog anderen Thioamiden mit Chloracetaldehyd. Wir haben uns begnügt, ohne den Prozeß zu guter Ausbeute zu vervollkommen, die völlige Übereinstimmung des Reaktionsproduktes mit dem von A. Hantzsch und G. Popp¹⁾ aus dem Amidthiazol gewonnenen Thiazol festzustellen.

Molekulare Mengen von Thioformamid und reinem Chloracetaldehyd-Hydrat wurden unverdünnt in Portionen von wenigen Grammern vermischt und gelinde angewärmt. Dabei trat unter Braunfärbung eine sehr heftige Reaktion ein. In diesem Augenblick taucht man das Reaktionsgefäß in eine Kältemischung und erwärmt nachher noch kurz auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Kühler. Mehrere Portionen wurden zusammen mit Salzsäure ausgezogen, alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert. Die dem Pyridin so merkwürdig ähnliche Base zeigte den (l. c. angegebenen) Sdp. 116.8° (korr.).

Die Analyse des Thiazols haben wir mit seinem platinchlorwasserstoffsäuren Salz ausgeführt. Dieses krystallisiert in orangegelben rechteckigen Tafeln und Prismen und ist in Wasser schon kalt leicht löslich (nach Popp in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich). Es enthält übereinstimmend mit der Literaturangabe 2 Mol. Krystallwasser, die schon im evakuierten Exsiccator abgegeben werden.

0.2156 g Subst. (lufttrocken): 0.0135 g H₂O.

(C₃H₃NS)₂H₂PtCl₆ + 2H₂O. Ber. H₂O 5.86. Gef. H₂O 6.26.

0.2220 g Subst. (entwässert): 0.1011 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.1945 g Subst.: 0.0655 g Pt.

C₆H₆N₂S₂Cl₆Pt. Ber. C 12.42. H 1.38, Pt 33.55.

Gef. » 12.42, » 1.50, » 33.68.

¹⁾ Ann. d. Chem. **250**, 273 [1889].

Alkylierte Thioformamide.

Thioformyl-dimethylamin, $\text{CH}_3\text{S.N}(\text{CH}_3)_2$.

Dieses Thioamid, ebenso wie die Nachfolgenden haben wir durch Schwefelung der Formylverbindung nach der von Hantzsch¹⁾ verbesserten Hofmannschen Methode in guter Ausbeute gewonnen.

Dimethylformamid wurde mit Benzol verdünnt und langsam mit fein gepulvertem Schwefelphosphor (2 Mol.) versetzt; die Reaktion vervollständigte sich bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die benzolische Lösung enthielt das Thioamid; es war rein nach einmaliger Destillation im Vakuum.

Thioformyldimethylamin ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl von intensivem Geruch und sehr bitterem Geschmack; es verursacht Kratzen im Schlund. Es siedet bei $96.5\text{--}97^\circ$ unter 12 mm Druck und destilliert auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, nämlich bei $227\text{--}228^\circ$ (korr.); es verträgt sogar Kochen mit Phosphorpentoxyd und mit Chlorzink. Auf Lackmus reagiert es nicht. In der Löslichkeit vermittelt das Dimethylamid zwischen Thioformamid und den höheren Alkylderivaten; es ist nämlich in Wasser schon bei Zimmertemperatur ziemlich leicht, kalt schwerer löslich, aber bei gelindem Erwärmen damit mischbar. Mit den organischen Solvenzien mischt es sich, und zwar im Gegensatz zum Thioformamid auch mit Benzol und Chloroform; nur in Petroläther ist es unlöslich. $D_4^0 = 1.047$.

0.1680 g Sbst.: 23.6 ccm N (14.5° , 717 mm). — 0.1729 g Sbst.: 0.4447 g BaSO_4 (nach Carius).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}$. Ber. N 15.36, S 35.13.

Gef. » 15.53, » 35.32.

Mit Quecksilberchlorid gibt das Thioamid einen krystallinischen Niederschlag, mit Silbernitrat scheidet es langsam Schwefelsilber ab.

Jodmethylat, $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2\text{S}, \text{CH}_3\text{J}$. Das Amid reagiert unverdünnt zu heftig mit Jodmethyl; die Addition verläuft am besten in benzolischer Lösung, und das Rohprodukt ändert seinen Schmelzpunkt nicht beim Umkrystallisieren. Man erhält das Jodmethylat schön krystallisiert durch vorsichtiges Versetzen der kalt hergestellten alkoholischen Lösung mit Äther; es bildet farblose Nadeln vom Schmp. $122\text{--}123^\circ$. In Wasser ist es spielend löslich, auch in Alkohol und Chloroform sehr leicht.

Die Substanz ist unmittelbar nach der Isolierung geruchlos: sie nimmt aber sehr schnell, auch wenn man sie vor Feuchtigkeit schützt, einen äußerst widerwärtigen und anhaftenden Geruch an, wahrscheinlich durch Bildung von Methylmercaptan. Verhältnismäßig beständig ist die Verbindung in der Hitze; sie kocht und krystallisiert beim Abkühlen mit unverändertem Schmelzpunkt.

0.2934 g Sbst.: 0.3014 g AgJ (nach Carius).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NSJ}$. Ber. J 54.94. Gef. J 55.53.

¹⁾ Ann. d. Chem. **250**, 264 [1889].

Beim Erhitzen mit Alkohol spaltet das Jodmethylat unter Entwicklung von Mercaptangeruch jodwasserstoffsäures Dimethylamin ab, das auf Zusatz von Äther in luftbeständigen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 155° auskrystallisiert.

0.2228 g Sbst.: 0.3053 g AgJ.

C_2H_8NJ . Ber. J 73.39. Gef. J. 74.07.

Zur Identifizierung des sekundärenamins haben wir aus dem Jodhydrat das Benzolsulfon-dimethylamid vom Schmp. 47—48° dargestellt.

Thioformyl-diäthylamin, $CH_3S.N(C_2H_5)_2$,

ist ein hellgelbes Öl vom Sdp. 116—117° unter 14 mm Druck; es erstarrt beim Abkühlen zu langen Nadeln, die etwas unter 0° schmelzen. Die Krystallisation wird erleichtert, wenn man vorher kurze Zeit erhitzt. (Auch beim Piperidinderivat.) Die Substanz besitzt einen nicht unangenehmen Geruch. Sie reagiert nicht auf Lackmus.

0.2481 g Sbst.: 0.4905 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_5H_{11}NS$. Ber. S 27.35. Gef. S 27.15.

Das Thioamid ist mit den organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser nur in der Hitze ein klein wenig löslich. In konzentrierter Salzsäure löst es sich leicht; die ätherische Lösung wird von Chlorwasserstoff ölig gefällt. Mit Jodmethyl verbindet sich das Thioformyldiäthylamin zu einem in weißen Nadeln vom Schmp. 111—112° krystallisierenden, in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukt, das gleiche Eigenschaften zeigt wie der entsprechende Dimethylkörper.

Thioformyl-piperidin, $CH_3S.NC_5H_{10}$.

Das Piperidinderivat ist der beschriebenen Verbindung des Diäthylamins sehr ähnlich; hellgelbes Öl, das unter 11—12 mm Druck bei 148—149° destilliert und in der Kältemischung krystallisiert.

0.1677 g Sbst.: 0.3029 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_6H_{11}NS$. Ber. S 24.82. Gef. S 24.80.

Das Additionsprodukt mit Jodmethyl, das in Nadeln vom Schmp. 119—120° krystallisiert, spaltet beim Erwärmen mit Alkohol jodwasserstoffsäures Piperidin ab (Nadelchen vom Schmp. 182—183°).

Thioformyl-diphenylamin, $CH_3S.N(C_6H_5)_2$.

Aus der mit Phosphorpentasulfid bearbeiteten warmen Benzollösung des Formyldiphenylamins krystallisiert die Schwefelverbindung in reinem Zustand; ein erheblicher Teil bleibt in der Mutterlauge gelöst und wird mit Petroläther ausgefällt. Das Thioformyldiphenylamin krystallisiert in schönen, glänzenden, citronengelben Prismen vom Schmp. 108—109°. Aus Alkohol unkrystallisiert, behalten sie ihren Glanz beliebig lange, hingegen werden die aus benzolischer Lösung

isolierten Prismen sehr schnell trüb und undurchsichtig. Die Erscheinung erinnert an den Übergang von prismatischem Schwefel in rhombischen.

0.2106 g Sbst.: 0.2259 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁NS. Ber. S 15.04. Gef. S 14.78.

Die Substanz ist in Chloroform und Aceton sehr leicht, in Alkohol und Benzol heiß leicht, kalt ziemlich schwer, in Äther schwer löslich. Die warme alkoholische Lösung gibt den Schwefel an Quecksilberoxyd ab.

Jodmethylat, CHN(C₆H₅)₂S, CH₃J. Das Thioformyldiphenylamin verbindet sich mit Jodmethyl, wenn es unverdünnt damit erwärmt wird. Das Additionsprodukt ist vollkommen rein, es besteht aus einheitlichen, glänzenden Prismen von citronengelber Farbe. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich langsam beim Erwärmen, schon gegen 100° färben sie sich braun. Auch dieses Jodmethylat nimmt bald Mercaptangeruch an.

0.3562 g Sbst.: 0.2367 g AgJ.

C₁₄H₁₄NSJ. Ber. J 35.75. Gef. J 35.92.

Das Jodmethylat löst sich nicht in Wasser. In Alkohol löst es sich leicht und zwar farblos, beim Erwärmen wird die Lösung gelb, beim Abkühlen tritt Entfärbung ein. In Aceton und Chloroform löst sich das Jodid schon kalt mit intensiv gelber Farbe. Durch Erwärmen mit Wasser, Säuren und Laugen wird Diphenylamin abgespalten.

Eine sehr merkwürdige Reaktion gibt das Thioformyldiphenylaminjodmethylat beim Einkochen mit Ameisensäure; wenn die Flüssigkeit stark konzentriert ist, wird sie intensiv grün, beim Abkühlen schlägt die Farbe in gelb um, und beim Erwärmen kehrt jedesmal die prachtvolle grüne Farbe wieder. Die angeführten anderen Jodmethylate zeigen diese Farbreaktion nicht.

283. C. Liebermann und Hans Liebermann: Über die alkylierten Carminsäuren.

(Eingegangen am 17. Mai 1909.)

In seiner interessanten Arbeit über Carminsäure erwähnt Dimroth¹⁾ in einer Fußnote auch, daß er eine Dimethylcarminsäure durch Behandeln der Carminsäure mit Methylsulfat dargestellt habe. Da wir diese, aber auch anderweitige Alkylierungen der Carminsäure bereits vor einiger Zeit ausgeführt haben, wollen wir hierüber im Folgenden kurz berichten.

Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird Carminsäure, obwohl sie eine Carbonsäure ist, nicht verestert, wohl als Folge steri-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1611 [1909].