JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

192. Band.

Zur Kenntnifs der Amidine und der Thiamide einbasischer organischer Säuren ;

von *August Bernthsen*.

(Eingelaufen den 19. Januar 1878.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

In zwei früheren Abhandlungen *) habe ich einerseits einige Studien über das Thiamid der Phenyllessigsäure, andererseits über die Amidine einbasischer organischer Säuren und deren Zusammenhang mit den Thiamiden dieser Säuren mitgetheilt. Es hatte sich damals gezeigt, dafs Amidine von der Formel :

oder solche mit einem organischen Radical im Amid- oder Imidrest :

zufolge allgemeiner Methoden durch Einwirkung von Aminbasen sowohl auf Thiamide als auch auf Nitrile einbasischer Säuren, im letzteren Fall also durch directe Synthese dargestellt werden können.

*) Diese Annalen 184, 290 und 321.

**) Vgl. unten.

Die vorliegende Arbeit kann in ihren wesentlichen Resultaten als eine Fortsetzung und Erweiterung jener früheren Untersuchungen bezeichnet werden. Sie zerfällt demnach in zwei Hauptabschnitte, deren einer die weitere Verfolgung der synthetischen Amidinreaction enthält und eine neue Reihe von Basen, die mit schon länger bekannten Amidinen isomer sind, erschließt, deren zweiter den Nachweis des engen Zusammenhangs zwischen den Thiamiden und den Amidinen im Allgemeinen zum Gegenstand hat und gleichzeitig durch zwei verschiedene Methoden die Darstellung der zu Anfang der Versuche noch nicht bekannten substituirten Thiamide :

ermöglicht.

Den genannten Untersuchungen, die die völlige Analogie der Thiamide einerseits mit den Säureamiden, andererseits mit den Thioharnstoffen in noch deutlicherer Weise als bisher zu Tage treten lassen, sei es gestattet, als dritten Abschnitt eine Reihe kleinerer, zum Theil noch nicht abgeschlossener Versuche anzuschließen, die theils das seither unbekannte Thiamid der Essigsäure behandeln, theils das Verhalten bereits bekannter Thiamide gegen reducirende Mittel, sowie gegen solche Reagentien, die im Allgemeinen zur Einführung von organischen Radicalen in Ammoniakreste verwendet werden, zum Gegenstand haben.

Ein Theil der auf den nachfolgenden Seiten beschriebenen Versuche ist bereits in vorläufiger Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 36, 1235 und 1238 veröffentlicht worden.

Erster Abschnitt : Ueber Amidine einbasischer organischer Säuren.

In Folge der Ergebnisse meiner erwähnten früheren Untersuchungen *) blieb das Gebiet der darstellbaren Amidine

*) a. a. O.

nicht mehr, wie seither bei den einbasischen Säuren, auf die zweifach-substituirten Amidine beschränkt; durch eine geeignete Wahl von Ammoniakbasen war vielmehr augenscheinlich die Gewinnung fast beliebiger Amidine in Aussicht gestellt. Da, wie schon angedeutet, zu Beginn der jetzt mitzutheilenden Versuche Thiamide, welche an Stelle der Wasserstoffatome im NH_2 -Rest organische Radicale enthielten, noch nicht dargestellt waren *), so wurde von den beiden erschlossenen Darstellungsmethoden von Amidinen zunächst die der *directen Synthese* aus Nitrilen und Aminbasen weiter verfolgt.

Den folgenden Untersuchungen lag die Frage zu Grunde, ob es möglich sein werde, Basen von der Zusammensetzung der bereits vor etwa 11 Jahren durch A. W. Hofmann beschriebenen zweifach-substituirten Amidine **):

durch *directe Addition* von Nitrilen an *secundäre Aminbasen* zu gewinnen. Die Constitution dieser bereits bekannten Amidine ist als festgestellt zu betrachten ***); sie ist eine symmetrische, jedes Stickstoffatom enthält ein organisches Radical:

Es konnte nun nicht als wahrscheinlich erachtet werden, dafs aus Nitrilen $\text{R-C}\equiv\text{N}$ und secundären Basen NHR'R'' eben dieselben symmetrischen Amidine entstehen würden, da deren Bildung die Loslösung eines organischen Restes vom Stickstoff zur Voraussetzung haben mußte; es lag vielmehr näher, anzunehmen, dafs eine solche Loslösung im Fall einer Addi-

*) Vgl. die Literaturangaben unten.

**) A. W. Hofmann, Zeitschrift für Chemie 1866, 161.

***) Vgl. O. Wallach, diese Annalen 1894, 91, 121.

tion den *Wasserstoff* der Ammoniakbase betreffen würde und so Amidine von der Formel :

sich bildeten, die also eine unsymmetrische Constitution besitzen und den eben besprochenen Basen isomer sein würden. Die Verwirklichung dieser theoretischen Voraussetzung durfte ein größeres Interesse beanspruchen, da sie natürlich eine wesentliche Bestätigung unserer heutigen Ansichten über die Natur der Amidine zu liefern geeignet war.

Die unten beschriebenen Versuche haben in der That die experimentelle Bestätigung der obigen Voraussetzungen geliefert. Sowohl Benzonitril wie Acetonitril bilden durch directe Vereinigung mit (salzsaurem) Diphenylamin neue Basen, welche mit den entsprechenden seither bekannten diphenylirten Amidinen der Benzoë- und der Essigsäure nicht identisch, sondern isomer sind und von ihnen in schärfster Weise abweichen. Aus dem neuen Benzenyldiphenylamidin entsteht unter gewissen Bedingungen, wie es scheint durch NH_3 -Abspaltung, eine andere basische Substanz $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}$, die im Anschluß an jenes beschrieben werden soll.

I. *Benzenylisodiphenylamidin*,

1) Die Amidine mit *einem* Phenyl- oder Tolyrest entstehen, wie früher mitgetheilt, nicht aus den freien Ammoniakbasen und Nitrilen (resp. Thiamiden), vielmehr mußte deren Chlorhydrat dazu verwendet werden. Auch auf *freies Diphenylamin* wirkt Benzonitril selbst bei 280° und längerem Erhitzen nicht ein.

2) Verwendet man dagegen statt des freien Diphenylamins das mit Leichtigkeit durch Einleiten von Chlorwasserstoff in dessen ätherische Lösung darstellbare *salzsaure Salz*,

so tritt bei höherer Temperatur theilweise eine Addition zu Benzonitril ein. Dieselbe geht bedeutend langsamer vor sich wie die desselben Nitrils zu salzsaurem Anilin; nach eintägigem Erhitzen auf etwa 180° fand sich in der bläulichen zusammengesinterten Reaktionsmasse der gröfsere Theil des Benzonitrils und des salzsauren Diphenylamins noch unverändert vor; aus dem wässerigen Auszug liefsen sich etwa 12 pC. der theoretischen Menge einer basischen Substanz (roh) gewinnen, deren Platinsalz bei einer vorläufigen Analyse zur Formel der erwarteten Base stimmte.

3) Anfänglich wurde, um eine günstigere Ausbeute zu erzielen, die Temperatur gesteigert und z. B. 1 bis 1½ Tage lang auf 230 bis 250° erhitzt, aber der relative Ertrag an Base vermehrte sich nicht. Hingegen unterschied sich das jetzt gewonnene Product unerwarteter Weise durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol, seine neutrale Reaction, sowie durch Farbe und Löslichkeit des salzsauren Salzes sehr bestimmt von der bei niedrigerer Temperatur erhaltenen Base. Es scheint aus letzterer durch eine weitergehende Reaction zu entstehen, und wird weiter unten beschrieben werden.

4) Zur Darstellung des gesuchten Amidins verfährt man, wie einige quantitative Versuche lehrten, zweckmäfsig in der Art, dafs man ein Gemisch von äquivalenten Mengen Benzonitril und salzsaurem Diphenylamin in zugeschmolzenen Röhren 5 bis 6 Tage lang auf 180 bis 190° erhitzt. Das harz- bis syrupartige, meist dunkel braunroth gefärbte Product wird mehrmals mit heifsem Wasser ausgezogen; dabei bleibt eine in der Wärme flüssige dunkelbraune Masse (Benzonitril und aus seinem salzsauren Salz sich zurückbildendes Diphenylamin) ungelöst, während das Chlorhydrat der neuen Base in Lösung geht. Letztere wird aus den vereinigten wässerigen kalten Lösungen (die man zweckmäfsig zur Ent-

fernung von Farbstoff u. s. w. vorher mit Aether und mit *Chloroform* ausgeschüttelt hat) durch Ammoniak als dicke gummiartige, bei starkem Umrühren der Flüssigkeit nach kaum einer Minute vollkommen erstarrende Masse von gelbgrauer Farbe gefällt. Die Ausbeute an roher Base betrug dann z. B. bei Anwendung von 30 Grm. Benzonitril und 60 Grm. Diphenylaminchlorhydrat 24,4 Grm., mithin etwa 31 (bei anderen Darstellungen 25 bis 30) pC. der theoretischen Menge. Da der übrige Theil der angewandten Materialien unverändert bleibt, so tritt beim Erhitzen des Gemenges ein Gleichgewichtszustand ein, welches Verhalten durch einen unten zu beschreibenden Versuch leicht verständlich wird.

Die Reinigung der gefällten Base erzielt man am besten in der Weise, dass man das aus ihrer ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoffgas gefällte salzsaure Salz in Wasser löst und die Base durch langsamen Zusatz von Ammoniak fractionirt fällt; die färbenden Verunreinigungen werden dabei durch das erste Sechstel des Niederschlags fast völlig mitgerissen. Die Hauptmenge der Fällung wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether oder heissem Ligroin in annähernd reinem Zustand erhalten, jedoch besitzen die anschliessenden Krystalle auch nach Anwendung von Thierkohle noch eine schwach gelbliche Färbung.

Die Analysen ergaben die erwartete Formel $C_{19}H_{16}N_2$.

- 0,1833 Grm. der aus verdünntem Alkohol krystallisirten Base (Schmelzpunkt $109\frac{1}{2}$ bis $110\frac{1}{2}$) gaben 0,5604 CO_2 und 0,1062 H_2O .
- 0,4125 Grm. der zweimal aus Aether krystallisirten Substanz (Schmelzpunkt $111\frac{1}{2}$ bis 112^0) gaben 1,2597 CO_2 und 0,2820 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{16}N_2$		1.	2.
C_{19}	228	83,80	83,38	83,29
H_{16}	16	5,88	6,44	6,25
N_2	28	10,82	—	—
	272	100,00.		

Eigenschaften. — Die erhaltene Base ist in Benzol und Alkohol ungemein, auch in Aether besonders in der Wärme ziemlich leicht (vielleicht 1 : 15) löslich (schwieriger als die früher dargestellten monosubstituirten Amidine). Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers schieft sie in gelblichen durchsichtigen fettglänzenden zerbrechlichen Tafeln oder flachen Prismen von bis zu 1 Centimeter Länge an, beim Abdampfen bleibt sie als klebriges erstarrendes Oel zurück. Auch aus Petroläther krystallisirt sie in concentrisch gruppirten Tafeln; sie ist in demselben wenig löslich.

Herr Dr. C. Bode wig hatte die Freundlichkeit, diese Krystalle zu messen und theilt darüber Folgendes mit :

„Krystalssystem : rhombisch.

Elemente : $a : b : c = 0,94098 : 1 : ?$

Auftretende Formen :

$c = 0P \quad (001); \quad b = \infty \bar{P} \infty \quad (010);$

$a = \infty \bar{P} \infty \quad (100); \quad p = \infty P \quad (110).$

Normalen-Winkel

$p : p \quad (110 : 1\bar{1}0) = 86^{\circ}31'.$

Die Krystalle sind dünn tafelförmig nach c ; a ist ziemlich groß, b klein entwickelt. Spaltbarkeit ist nicht nachweisbar. Die Krystalle sind stets schlecht ausgebildet und meist trübe, so daß eine optische Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte.“

Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Aether oder Ligroin umkrystallisirten Base liegt bei $111\frac{1}{2}$ bis 112° ; aus verdünntem Alkohol gewonnen oder aus reinem salzsaurem Salz gefällt zeigt sie einen niedrigeren Schmelzpunkt, 109 bis $110\frac{1}{2}^{\circ}$, den auch die geschmolzene und (beiläufig auch nach Berührung mit einem Krystall nur langsam) wieder erstarrte Substanz besitzt.

Das neue Benzenyldiphenylamidin ist eine starke Base, es färbt in verdünnt-alkoholischer Lösung Lackmuspapier stark

blau und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Mit concentrirter H_2SO_4 und einem Tropfen HNO_3 zeigt sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Diphenylaminreaction, wohl aber wird erstere Säure beim Erhitzen zum Sieden violettblau gefärbt.

Die erhaltene Base erweist sich demnach in fast allen Eigenschaften als von dem bekannten Benzenyldiphenylamidin, welches von A. W. Hofmann *) dargestellt und auch z. B. von O. Wallach und M. Hoffmann **), sowie von mir ***) auf anderen Wegen gewonnen worden ist, völlig verschieden; diefs zeigt auch die folgende Zusammenstellung :

	Benzenyldiphenyl- amidin :	neue Base :
Löslichkeit in Alkohol und Benzol	mässig	sehr groß
Die verdünnt alkoholische Lösung reagirt	neutral	basisch
Der Schmelzpunkt liegt bei	144°	$111\frac{1}{2}$ b. 112°
Krystallform	Nadeln oder dünne Prismen	dicke Tafeln oder Prismen
Glanz	glasglänzend	fettglänzend
Das salzsaure Salz ist in Wasser	sehr wenig löslich	sehr leicht löslich.

Die Erwartung, dass bei der Addition von Diphenylamin an Benzonitril nicht ein Phenylrest, sondern der Wasserstoff dieser Base an das Stickstoffatom des Nitrils treten werde, hat sich mithin vollkommen bestätigt. Die neue Base, für welche ich den Namen „Benzenylisodiphenylamidin“ ($\beta = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$) †) vorschlage, besitzt demnach, wie man schon jetzt sagen kann, sehr wahrscheinlich die Constitution :

*) a. a. O.

**) Diese Annalen 184, 83.

***) Daselbst 184, 352.

†) Die Constitution der Basen :

Wegen der auffälligen Angaben über isomere *Triphenylguanidine* *) bedarf diese Formel allerdings noch eines

kann, wenn man sie nach O. Wallach's Vorschlag als „*Amidine*“ bezeichnet, in ihrem Namen nicht mit ausgedrückt werden, auch dann nicht, wenn man sie, wie dies oben geschieht, durch die Einschlebung der Sylben „*iso*“ von einander unterscheidet.

Man kann sich jedoch nicht darüber täuschen, daß die *Amidine* von systematischem Gesichtspunkt aus nur eine specielle Art von „*Diamiden*“ vorstellen, sich also von zwei Ammoniakmoleculen :

herleiten, in denen drei Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Radical (Aethenyl, Benzenyl u. s. f., man vgl. die Hofmann'sche Benennung) vertreten sind :

so daß einerseits ein Imid-, andererseits ein Amidrest gebildet werden, statt deren Wasserstoff dann weitere ein- oder mehrwerthige Radicale eintreten können. Jene Basen können daher auch als „*Amidimide*“, „*Amimide*“, wie dies vorübergehend von Wallach und auch in meinen früheren Abhandlungen geschehen ist, besser noch als „*Imidamide*“ oder „*Imamide*“ (analog „*Thiamide*“) bezeichnet werden. Es lassen sich dann die Isomerieen schon in dem Namen selbst ausdrücken; [a] wäre z. B. „*Benzenylphenylimidphenylamid*“, [b] „*Benzenylimiddiphenylamid*“ u. s. w.

Da man indeß so meist zu schwerfälligen Wortbildungen gelangt, so ist in vorliegender Abhandlung die seitherige Bezeichnung (unter Einschaltung der Sylben „*iso*“ für die unsymmetrischen *Amidine*) beibehalten worden.

*) Es sind bis jetzt vier Triphenylguanidine beschrieben worden. Das eine „*Carbotriphenyltriamin*“, Schmelzpunkt 195°, wurde von A. W. Hofmann (Ann. chim. phys. [3] 54, 197) aus CCl_4 und $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [a], ein zweites α -Triphenylguanidin, Schmelzpunkt 143°, von Merz und Weith (Zeitschrift für Chemie 1869, 589 ff.) aus $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [b], das dritte, Schmelzpunkt 131°,

besonderen Beweises; derselbe wird indeß zur Genüge geliefert durch das weiter unten zu beschreibende Verhalten des Benzenylisodiphenylamidins gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Das *salzsaure Salz* ist in Wasser (im Gegensatz zum Chlorhydrat der isomeren Base) sehr leicht, auch in Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen kaum löslich. Aus der alkoholischen Lösung erhält man es auf Zusatz von Aether als weissen Niederschlag oder in weissen Nadeln, ohne An-

von Weith und Schröder (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 294) aus $\text{CN} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ und $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [c], ein viertes von Sell und Zierold (daselbst **7**, 1228) aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{Cl}_2$ und $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [a] dargestellt. Während über letzteres keine zur Beurtheilung der Constitution genügenden Angaben vorliegen, sind die drei ersten Amidine nach Weith mit Bestimmtheit verschieden. Base [c] ist unsymmetrisch constituit:

Base [a] und [b] können wohl kaum eine andere als symmetrische Structur:

besitzen und werden demgemäß für „physikalisch isomer“ oder polymer erklärt werden müssen, so lange man nicht für eine derselben [b] die von Weith (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 819; **10**, 358) vorgeschlagene Formel:

annehmen will. Letztere entbehrt wohl bis jetzt jeder Begründung, da die nahe Beziehung des α -Triphenylguanidins zum Carbidiphenylimid durch die Structur:

wohl eben so gut ausgedrückt werden kann und letztere mehr innere Wahrscheinlichkeit besitzt als Weith's Formel.

wendung von Aether unter Umständen in farblosen meßbaren, bis zu $\frac{1}{2}$ Centimeter großen Prismen; auch aus Wasser schießt es in Gestalt concentrisch gruppirter Nadeln oder dünner Prismen an, jedoch, wie die Analysen 3 bis 5 zeigen, aus unbekanntem Grund in nicht ganz reinem Zustand. Es schmilzt bei etwa 223° und zersetzt sich dabei unter Aufschäumen. Die Analysen beweisen, daß das Benzenylisodiphenylamidin einsäurig ist.

1. 0,2830 Grm. salzsaures Salz (aus der ätherischen Lösung der Base durch HCl-Gas gefällt) gaben 0,1814 AgCl.
2. 0,0887 Grm. (Nadeln, aus Alkoholäther krystallisirt) gaben 0,0402 AgCl.
3. 0,2575 Grm. (Nadeln, aus Wasser krystallisirt) lieferten 0,1104 AgCl und 0,0003 Ag.
4. 0,1063 Grm. (ebenso) gaben 0,0466 AgCl.
5. 0,1562 Grm. (ebenso) gaben 0,0660 AgCl und 0,0009 Ag.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2, HCl$		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
$C_{19}H_{16}N_2$	272,0	88,17	—	—	—	—	—
HCl	36,5	11,83	11,81	11,53	10,95	11,15	10,94
	308,5	100,00.					

Ueber die Krystallform theilt Herr Dr. C. Bodewig Folgendes mit :

„Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente : $a : b : c = 0,5294 : 1 : 0,5072$,

$\beta = 85^{\circ}52'$.

Beobachtete Flächen :

$a = \infty P \infty (100)$, $b = \infty P \infty (010)$

$p = \infty P (110)$, $m = 2 P \infty (021)$

$e = P \infty (011)$, $o = + P (1\bar{1}\bar{1})$

Normalen-
Winkel

* $p : p = 110 : 1\bar{1}0 = 55^{\circ}40'$

* $p : e \text{ vorne} = 110 : 011 = 74^{\circ}29'$

* $p : e \text{ hinten} = 110 : 011 = 81^{\circ}08'$

Die Krystalle sind farblos glänzend und spalten gut nach $\infty P \infty$. Sie bilden Zwillinge nach $\infty P \infty$, welche dann langprismatisch entwickelt sind. Die Ebene der optischen Axen ist parallel $\infty P \infty$; der optische Charakter der Substanz ist negativ.“

Das *Platinsalz* wird leicht durch Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber pulveriger, unter dem Mikroskop kaum krystallinisch aussehender Niederschlag gewonnen. Es empfiehlt sich allgemein bei der Darstellung der Platinsalze von Amidinen, zunächst etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des erforderlichen $PtCl_4$ unter tüchtigem Schütteln zuzusetzen, das Filtrat nochmals mit etwas Platinchlorid zu versetzen und erst nach erneutem Filtriren die Hauptmenge des Salzes auszufällen; die färbenden Verunreinigungen sowie Spuren höherer Basen gehen dabei in die ersten Niederschläge. Man giebt zweckmäfsig nicht eher die Hauptportion des Platinchlorids zu, als bis der zuweilen im ersten Augenblick halbflüssige klebrige, durch einige Tropfen dieses Reagens erzeugte Niederschlag völlig fest geworden ist. Ohne umzukrystallisiren wäscht man mit Wasser und nur dann nachher noch mit Alkohol und Aether aus, wenn man sich durch vorherige Prüfung überzeugt hat, dafs beim Uebergiefsen mit Alkohol keine Verflüssigung oder Erweichung des Salzes eintritt.

Das im Exsiccator, später bei 80° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

	1. 0,3543 Grm. gaben 0,6131 CO_2 und 0,0817 H_2O .					
	2. 0,3307 " " 0,0681 Pt.					
	3. 0,3263 " " 0,5729 CO_2 und 0,1131 H_2O .					
	4. 0,1778 " " 0,0365 Pt.					
	Berechnet für ($C_{10}H_{16}N_2, HCl$) ₂ , $PtCl_4$		Gefunden			
C_{38}	456	47,67	1.	2.	3.	4.
H_{34}	34	3,56	47,20	—	47,88	—
N_4	56	5,86	(2,56)	—	3,85	—
Cl_6	213	22,27	—	—	—	—
Pt	197,4	20,64	—	20,59	—	20,53
	956,4	100,00.				

Das *salpetersaure Salz*, durch Auflösen des Benzenylisodiphenylamidins in der berechneten Menge warmer, sehr verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt aus Wasser, in dem es sowie in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, in großen luftbeständigen durchsichtigen Prismen oder abgestumpften Pyramiden, die auch nach zweimaligem Umkrystallisiren noch hellgelb gefärbt sind. Es schmilzt bei 213 bis 215° unter Zersetzung.

Das *Rhodanat*, als Nebenproduct bei der Einwirkung von CS_2 auf das Benzenylisodiphenylamidin (siehe unten) gewonnen, krystallisirt aus viel heissem Wasser und auch unzersetzt aus heisser sehr verdünnter Salzsäure in kleinen farblosen luftbeständigen harten Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Benzol ebenfalls etwas löslich und schmilzt anscheinend ohne Zersetzung bei 202 $\frac{1}{2}$ bis 203 $\frac{1}{2}$ °.

Die *Oxalate*, die im Allgemeinen zu den bestcharakterisirten Amidinsalzen zählen, besitzen bei der vorliegenden Base keine guten Eigenschaften; sowohl das saure wie das neutrale Oxalat fallen aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Syrupe, die meist nicht erstarren, sich in Wasser nicht ohne Zersetzung lösen und beim Verdunsten solcher filtrirten Lösungen als gummiartige, schwach gelb roth gefärbte Massen zurückbleiben.

Einwirkung von Wasser auf Benzenylisodiphenylamidin.

Wird reines Benzenylisodiphenylamidin mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure einige Stunden auf etwa 180° erhitzt, so enthält die Röhre nach dem Erkalten eine größere Menge hübscher, von Benzanilid ganz verschiedener Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht farblos erhalten werden und bei 176 bis 177° schmelzen. Ebendieselbe Substanz wird bei der Darstellung des genannten Amidins erhalten, wenn das salzsaure Diphenylamin nicht ge-

nügend getrocknet worden ist; sie wird vom Benzonitril und Diphenylamin durch Aether, in dem sie wenig löslich ist, getrennt und bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls fast farblose, bei 176° schmelzende Nadeln.

Ihre Identität mit durch partielle Verseifung entstandenem *Benzodiphenylamid* (Diphenylbenzamid) :

wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Alkohol auf 220°, wobei sich Benzoësäureäther und Diphenylamin (neben Aethyläther) bildeten, constatirt, aufserdem aber wurde diphenylirtes Benzamid zum Vergleich synthetisch aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt. Auf letzterem Weg ist es bereits von A. W. Hofmann *) vor längerer Zeit erhalten, jedoch nicht näher beschrieben worden; über die Darstellung und Eigenschaften desselben sei daher hier ergänzend Einiges bemerkt.

Ein Gemisch von Benzoylchlorid mit einem Ueberschufs von Diphenylamin verflüssigt sich bei gelindem Erwärmen und erstarrt kurz darauf völlig. Die zur Vollendung der Reaction durch Erhitzen wieder verflüssigte Masse wird nach dem Erkalten zerrieben und durch Behandeln mit Aether von Diphenylamin befreit; der gelblichweifse Rückstand liefert alsdann nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weifse, unregelmäfsig durcheinander gruppirte Nadeln oder Prismen von bis zu 1½ Centimeter Länge, welche bei 176½ bis 177° schmelzen und mit den aus Benzenylisodiphenylamidin erhaltenen Nadeln identisch sind.

Das Benzodiphenylamid ist in Aether und kaltem Alkohol sowie in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem Alkohol löslich. Mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ tritt die Diphenylaminreaction auch bei gelindem Erwärmen nicht ein. Beim Erhitzen mit

*) Diese Annalen 132, 160.

Natronkalk wird es nur theilweise unter Bildung von Ammoniak zerlegt.

Das Krystallsystem ist nach Herrn Bodewig *rhombisch*.

„Elemente : $a : b : c = 0,95007 : 1 : 0,32428$.

Beobachtete Formen :

$$b = \infty \check{P} \infty (010); \quad a = \infty \bar{P} \infty (100);$$

$$p = \infty P (110); \quad e = \check{P} \infty (011);$$

$$c = 0 P (001).$$

$$*p : p (110 : \bar{1}10) = 87^{\circ}4'.$$

$$*c : e (001 : 011) = 17^{\circ}58'.$$

(In Bezug auf Axe c muß bemerkt werden, daß nur eine schmale Fläche von $\check{P} \infty$ beobachtet wurde.)

Die Krystalle sind farblos und stark glänzend; die Flächen a und c herrschen vor. Erstere spalten recht gut nach $0 P (001)$.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $0 P$. Axe b ist erste Mittellinie und negativ. Die Dispersion der optischen Axen ist so groß, daß eine Platte parallel $\infty \check{P} \infty$ in weißem Licht eine ähnliche Erscheinung zeigt, wie Krystallplatten mit gekreuzten Axenebenen für Roth und Blau.“

Die Bildung dieses Diphenylbenzamids ist *beweisend* für die oben angegebene *Constitution* des *Benzenylisodiphenylamidins*, aus dem es nach der Gleichung :

entsteht; die für letztere Base a priori unwahrscheinliche Formel :

nach welcher beim Verseifen Benzanilid hätte entstehen müssen, kommt mithin nicht weiter in Betracht.

Verhalten des Benzenylisodiphenylamidins in der Hitze.

Durch zweistündiges Erhitzen reiner Base am aufsteigenden Kühler zum gelinden Sieden erhält man eine braun gefärbte, stark nach Benzonitril riechende Flüssigkeit, welche an verdünnte Salzsäure eine nur geringe Menge unzersetzter Base abgab. Das in Aether leicht lösliche Oel liefs sich durch Behandlung dieser Lösung mit Chlorwasserstoffgas in niederfallendes salzsaures Diphenylamin (nachgewiesen durch Zersetzen mit Wasser und Färbung mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) und Benzonitril, aus welchem durch Verseifen mit HCl Benzoesäure (Schmelzpunkt 120°) erhalten wurde, zerlegen. Mithin tritt einfacher Zerfall im Sinn folgender Gleichung ein :

und das Mißlingen des oben *) angedeuteten synthetischen Versuchs : Addition von Benzonitril an *freies* Diphenylamin, erklärt sich sehr einfach.

Einwirkung von Jodmethyl auf Benzenylisodiphenylamin.

Ein Gemisch von Benzenylisodiphenylamin mit der berechneten Menge Jodmethyl verflüssigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung und erstarrt dann zu einer gelblichen Masse. Nach Vollendung der Reaction durch mehrstündiges Erhitzen auf 120 bis 130° wird das entstandene Jodid durch viel heifses Wasser in Lösung gebracht und die gebildete Base daraus durch Ammoniak in Gestalt eines farblosen zähen fadenziehenden Syrups gefällt. Diese Base, das *Benzenylisodiphenylmethylamin* :

nahm weder durch mehrmonatliches Stehen, noch durch Behandeln mit Lösungsmitteln erquicklichere Eigenschaften an

*) Siehe S. 4.

und wurde daher in ihr salzsaures Salz und weiter in das zugehörige *Platinsalz* übergeführt, welches als voluminöser sehr hellgelber Niederschlag fällt und durch Alkohol in eine halbflüssige zähe Masse verwandelt wird (vgl. S. 12).

0,3089 Grm. desselben (nur mit Wasser gewaschen und schliesslich bei 70° getrocknet) gaben 0,0603 Pt.

	Berechnet für	
	$(C_{10}H_{15}N_2, HCl)_2, PtCl_4$	Gefunden
Pt	20,05	19,52.

Das *salzsaure Salz* ist in Wasser ungemein löslich und bildet nach dem Verdunsten der Lösung unter dem Exsiccator eine glasartige, von Sprüngen durchzogene Masse; das *salpetersaure Salz*, das in heissem Wasser löslich ist, scheidet sich aus der Lösung als nicht krystallisirendes gelbliches Oel wieder ab. Das *Jodid* schlägt sich auch beim längeren Stehen der Lösung des Benzenylisodiphenylamidins in Petroläther mit Jodmethyl als röthliches Harz, später als weisse Salzkruste nieder.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylisodiphenylamidin.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelkohlenstoffs auf das neue Amidin soll im Zusammenhang mit einer Reihe analoger Versuche im *zweiten Abschnitt* ausführlich besprochen und daher hier angedeutet werden.

Ersteres Gas bildet beim Ueberleiten über geschmolzenes Benzenylisodiphenylamidin einerseits Benzothiamid und Diphenylamin, andererseits Benzodiphenylthiamid :

und Ammoniak. Schwefelkohlenstoff liefert bei höherer Temperatur glatt dasselbe Benzodiphenylthiamid neben Sulfocyanwasserstoffsäure.

Da das isomere Amidin ($\alpha = C_{10}H_{15}N_2$), wie ebenfalls später gezeigt werden soll, mit H_2S Benzothianilid :

und Anilin, mit CS_2 dasselbe Thiamid neben Phenylsenfölbildet, so beweisen die erwähnten Reactionen aufs neue die Richtigkeit der für das Benzenylisodiphenylamidin gegebenen Strukturformel :

Ein Versuch zur Einführung der Nitrosogruppe in das Benzenylisodiphenylamidin

möge hier, obschon nur in vorläufiger Form, kurz erwähnt werden, da die Gewinnung eines „Benzenylisodiphenylnitrosamidins“ :

(wie eine solche Substanz nach O. N. Witt's *) Vorschlag zu benennen wäre) einiges theoretische Interesse wird in Anspruch nehmen dürfen.

Nicht oder wenigstens nicht glatt aus dem salzsauren oder essigsauen Benzenylisodiphenylamidin und salpetriger Säure oder Kalium- oder Amylnitrit, leicht dagegen durch directes Zusammenbringen der fein gepulverten *freien Base* mit Amyl- oder *Aethylnitrit* (in letzterem Fall beim Operiren in der Kälte schon nach wenigen Minuten) bilden sich gelbweiße compacte, anscheinend recht beständige Kryställchen von zuweilen 3 Millimeter Länge, die nach dem Schmelzen mit Aetzkali die Liebermann'sche Phenolschwefelsäure-reaction in sehr intensiver Weise geben und daher wahrscheinlich das gewünschte Nitrosoprodukt vorstellen. Sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren, hingegen in Alkohol und auch etwas in Aether; concentrirte Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen schön blau, bei höherer Temperatur schwärzlich gefärbt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei etwa 167 bis 169°.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 856.

Eine weitere Verfolgung dieses Versuchs mir vorbehaltend, möchte ich nur noch erwähnen, daß auch das *Benzenylmonophenylamidin* in ätherischer Lösung mit Aethylnitrit ein ölförmiges, unter geeigneten Bedingungen ein analoges, in Tafelchen krystallisirendes Product liefert, während *salzsaures Benzenylmonophenylamidin* in neutraler wässeriger Lösung mit Kaliumnitrit bei längerem Stehen eine dunkelbraune aufschwimmende halb feste Masse abscheidet, aus welcher Benzanilid (Schmelzpunkt 160 bis $161\frac{1}{2}^{\circ}$ statt 162°) in hübschen glänzenden, nur noch schwach gelb gefärbten Blättchen gewonnen werden kann.

Base C₁₉H₁₃N.

Es ist bereits S. 5 (sub 3) angegeben worden, daß beim Einhalten einer höheren Temperatur als der zur Bildung des Benzenylisodiphenylamidins erforderlichen, beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 230 bis 250°, eine von jenem Amidin verschiedene Base erhalten wird. Da deren salzsaures Salz in Wasser wenig löslich ist, so bedarf es eines wiederholten Auskochens des Röhreninhalts mit viel Wasser und etwas Salzsäure, um dasselbe in Lösung zu bringen. Aus 25 Grm. Benzonitril und 45 Grm. salzsaurem Diphenylamin erhielt man durch Fällen der rothbraunen, stark grün fluorescirenden wässerigen Auszüge mit NH₃ 4,8 Grm. roher (ziegelroth bis gelbbraun gefärbter) Base, zu denen weitere 1,8 Grm. durch Lösen des in Wasser unlöslichen Theils in Alkohol, Zusatz von Aether und Wasser u. s. w. hinzukamen. Die Reinigung erzielt man wohl am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol nach vorherigem längerem Kochen der jedesmaligen Lösung mit Thierkohle und Waschen der erhaltenen Krystalle mit Alkohol, oder auch durch fractionirte Fällung des in Wasser gelösten salzsauren

Salzes mit NH_3 , oder der alkoholischen Lösung der Base mit Phosphormolybdänsäure.

Man erhält so aus Benzol dicke Prismen von schwach gelber Farbe, die an der Luft sehr schnell verwittern. Zu den folgenden Analysen dienten lufttrockene fein zerriebene Krystalle.

1. 0,8260 Grm. gaben 1,0655 CO_2 und 0,1520 H_2O .

2. 0,2242 " " 0,7806 " " 0,1102 "

3. 0,2170 " " 0,7066 " " 0,1045 "

	Berechnet für			Gefunden		
	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$	I.	II.	III.
C	89,41	89,06	88,72	89,14	88,87	88,81
H	5,10	5,47	5,84	5,18	5,46	5,35
N	5,49	5,47	5,44	—	—	—
	100,00	100,00	100,00.			

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen annähernd zur empirischen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}$, welche vor $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}$ oder $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$ den Vorzug besitzt, daß sie zu der des Benzenylisodiphenylamidins in einfacher Beziehung steht. Die Substanz kann aus diesem durch NH_3 -Abspaltung entstanden gedacht werden :

in der That läßt sich in dem rohen Reactionsproduct *Salmiak* nachweisen.

Eigenschaften. — Die erhaltene Base besitzt in alkoholischer Lösung auch bei Zusatz von Wasser neutrale Reaction. Sie ist leicht in Benzol, mäßig leicht in Aether, in kaltem Alkohol hingegen schwer und auch in heißem Alkohol relativ wenig löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182 bis 183°; die aus dem reinen salzsauren Salz durch NH_3 gefällte Substanz schmilzt bei 181 bis 183°.

Diese Base wird je nach dem angewandten Lösungsmittel in merkwürdig *verschiedenen Formen* erhalten. In der Regel schießt sie aus *Benzol* in dicken, bis zu 1 Centimeter großen völlig klaren, schwach gelblich gefärbten *Prismen* an, die

in einer Benzolatmosphäre klar bleiben, an der Luft jedoch in wenigen Sekunden sich zu trüben beginnen und schnell gänzlich undurchsichtig und zwischen den Fingern zerreibbar werden. Dieselben enthalten *Krystallbenzol* und zwar anscheinend ein Molecul.

0,1957 Grm. frischer, nach dem Abtrocknen mit Fließpapier sofort gewogener, aber doch oberflächlich schon verwitterter Krystalle hinterließen nach dem Trocknen bei 95° einen Rückstand von 0,1568 Grm. = 0,0889 C_6H_6 = 19,88 pC. C_6H_6 .

Die Formel $C_{10}H_{10}N + C_6H_6$ erfordert 23,42 pC. Benzol.

Die lufttrockene Substanz verliert selbst bei 150° nicht an Gewicht.

Die scharf ausgebildeten, aber des genannten Umstandes wegen nicht meßbaren Krystalle sind monoklin oder triklin; die herrschenden Flächen bilden ein anscheinend rechtwinkeliges Prisma, das durch eine oder auch mehrere Endflächen (in letzterem Fall ähnlich den Bavenoer Zwillingen des Feldspaths) schief abgeschnitten ist. Unter gewissen Umständen erhält man aus *Benzol* kleinere, ganz anders ausgebildete *tafel förmige* monokline gelbe Krystalle mit meist sechseckiger Basis, die entfernt an Eisenglanztafeln von Stromboli erinnern. Dieselben verlieren ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit an der Luft nicht und enthalten *kein* Krystallbenzol. Ihr Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 182 bis 183°; das aus ihnen dargestellte salzsaure Salz und das Platinsalz sind mit den aus den verwitternden Krystallen gewonnenen identisch.

Aus *Alkohol* endlich schiefen wiederum anders ausgebildete dünne lange prismatische gelbliche Krystalle an, die indeß mit den vorigen krystallographisch identisch sind.

Unter welchen Umständen die Base ohne Benzolgehalt krystallisiert, konnte bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden; die verwitternden Prismen wurden vorzugsweise beim Verdunsten verdünnter Laugen, die klar bleibenden Tafeln aus heißen (wohl concentrirteren) Lösungen beim Arbeiten mit geringen Mengen, sowie durch Umkrystallisiren der aus

Alkohol gewonnenen, schon benzolfreien Nadeln erhalten; gelegentlich traten bei einer Operation zunächst Tafeln, dann Prismen auf.

Herr C. Bodewig beschreibt die tafelförmigen, sich nicht trübenden Krystalle folgendermassen :

„Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente : $a : b : c = 0,5875 : 1 : 0,5014$.

$\beta = 51^\circ 23'$.

Beobachtete Formen :

$c = 0P \quad (001)$; $p = \infty P \quad (110)$;

$b = \infty P \infty \quad (010)$; $e = P \infty \quad (011)$;

$x = + m P \infty$.

Normalen-Winkel

$*p : p \quad (110 : 1\bar{1}0) = 49^\circ 9'$;

$*p : c \quad (110 : 001) = 55^\circ 27'$;

$*b : e \quad (010 : 011) = 68^\circ 36'$.

Die Krystalle sind gelb, von starkem Glasglanze, tafelförmig nach c . Sie spalten vollkommen nach $b = \infty P \infty$. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu $\infty P \infty$; Axe b ist erste Mittellinie und negativ.“

Betreffs der Eigenschaften dieser Base ist noch zu erwähnen, dafs sie nach kurzem Erhitzen (1 bis 2 Minuten) mit concentrirter *Salpetersäure* auf Zusatz von Wasser einen aus gelben Blättern bestehenden, einheitlich aussehenden Niederschlag eines Nitroproducts giebt und weder durch Erhitzen mit *Acetylchlorid* auf dessen Siedepunkt, noch durch kurzes Kochen mit Eisessig und *Chromsäure*, noch durch Destillation über *Natronkalk* merklich verändert wird.

Das *salzsaure Salz* bildet prächtige granatrothe bis rothgelbe nadelförmige schmale Prismen von bis zu $1\frac{1}{2}$ Centi-

meter Länge; es ist in kaltem salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig, in heissem etwas mehr, dagegen fast nicht in reinem Wasser löslich, von welchem es besonders beim Erwärmen unter HCl-Abspaltung zum gröfseren Theil zersetzt wird. Es schmilzt über 220°. Die gelb gefärbte, stark dunkelgrün fluorescirende Lösung in salzsäurehaltigem Wasser zeigt eine völlige Auslöschung der dunkelblauen und violetten Strahlen im Absorptionsspectrum.

Eine Analyse ergab aus 0,1340 Grm. salzsauerm Salz (bei 100° getrocknet) 0,0599 AgCl und 0,0048 Ag.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}N, HCl$		Gefunden
$C_{19}H_{19}N$	255	87,48	—
HCl	36,5	12,52	12,58
	291,5	100,00.	

Die Base $C_{19}H_{19}N$ ist mithin einsäurig, wie auch aus den Analysen des *Platinsalzes* erhellt. Letzteres wurde fractionirt gefällt (Portion a und b) und zum Theil (α) aus salzsäurehaltigem Alkohol, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisirt (c; braune Krusten oder granatrothe Nadelchen; der ausgekochte Rückstand = d).

Es fanden sich folgende Werthe :

- b. 1. 0,1710 Grm. gaben 0,0864 Pt.
 2. 0,1276 " " 0,2812 CO_2 und 0,0484 H_2O .
 3. 0,1476 " " mit Natronkalk geglüht, im Ganzen (aus dem Ammoniumplatinchlorid und dem Platinsalz unzersetzt übergegangener Base) 0,0296 Pt.
- c. 4. 0,2720 Grm. gaben 0,0578 Pt.
- d. 5. 0,1678 " " 0,8047 CO_2 und 0,0519 H_2O .
 6. 0,1896 " " 0,0403 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}N, HCl)_2, PtCl_4$		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{38}	456	49,44	—	49,42	—	—	49,52	—
H_{38}	28	3,04	—	3,78	—	—	3,44	—
N_2	28	3,04	—	—	2,89	—	—	—
Cl_6	213	23,08	—	—	—	—	—	—
Pt	197,4	21,40	21,29	—	—	21,07	—	21,26.

Auch das *Nitrat* (zarte dünne gelbliche Nadeln) zersetzt sich mit reinem Wasser; es ist in salpetersäurehaltigem Wasser außerordentlich wenig (höchstens 1 : 1000) löslich, aber daraus krystallisirbar.

Die *Versuche zur Aufklärung der Constitution* dieser Base $C_{19}H_{13}N$ sind seither ohne Erfolg geblieben. Es wurde z. B. versucht, sie durch (fünf- bis sechsständiges) Erhitzen reinen salzsauren Benzenylisodiphenylamidins auf 240 bis 250° zu erhalten. Es tritt allerdings zum geringen Theil ein Zerfall nach folgender Gleichung ein :

wie der Salmiakgehalt des salzsauren Auszugs und dessen charakteristische grüne Fluorescenz schon zeigen, jedoch zerfällt die Hauptmenge des Salzes rückwärts in folgender Richtung :

und da mithin die vorhandenen Substanzen genau dieselben sind wie die aus Benzonitril und salzsaurem Diphenylamin bei der Darstellung von $C_{19}H_{13}N$ entstehenden, so ist der besprochene Versuch nicht geeignet, über die Constitution dieser Base Auskunft zu geben.

Da Acetylchlorid nicht einwirkt, so scheint dieselbe tertiär zu sein.

Bezüglich ihrer Constitution sei daher auch nur darauf hingewiesen, daß beim Austritt von NH_3 aus $C_{19}H_{16}N_2$ zwei Wasserstoffatome aus den Phenylresten des Benzenylisodiphenylamidins geliefert werden müssen, so daß sie vielleicht Phenylreste enthalten wird. Es ist unnütz, auf diesen Gegenstand weiter einzugehen, da bei der hohen Bildungstemperatur der betreffenden Base intramoleculare Umlagerungen

z. B. nach Art der von Hofmann und Martius*) beobachteten nicht ausgeschlossen sind.

II. Aethenylisodiphenylamidin,

Wenn gleich die Bildung des Benzenylisodiphenylamidins über die Richtigkeit der in der Einleitung ausgesprochenen Ansichten bereits entschieden hatte, so erschien doch zur weiteren Bestätigung die Gewinnung eines Amidins der Fettreihe, besonders eines dem Aethenylidiphenylamidin, dem relativ best bekannten Vertreter dieser Reihe entsprechenden „Aethenylisodiphenylamidins“ nicht ohne Interesse.

Eine Vereinigung von Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin tritt in der That bei höherer Temperatur ein und vollzieht sich am besten durch sechs- bis achttägiges Erhitzen dieser Substanzen in molecularen Mengen auf 140 bis 150° (höchstens 160°). Die Verarbeitung des braunrothen syrupförmigen, von gröfseren Krystallen durchzogenen Rohproducts weicht von der des rohen salzsauren Benzenylisodiphenylamidins in der Art ab, dafs der mit kaltem Wasser und etwas Salzsäure erhaltene Auszug desselben, den man zweckmäfsig wiederholt zur Entfernung von fremden Beimengungen (z. B. Farbstoffen) mit Chloroform ausschüttelt, beim Fällen mit *Natronlauge* (die hier statt NH_3 zu verwenden ist) die Base als ein zunächst nicht erstarrendes bräunliches Oel liefert. Man schüttelt schnell mit Chloroform aus und verjagt das Chloroform sofort auf dem Wasserbad unter Aufblasen eines Luftstroms; der bräunliche syrupartige, stark basisch reagirende, schwach isonitrilartig riechende Rückstand erstarrt alsdann nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium zu einer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 742; 5, 704; 7, 526.

mit etwas Oel durchtränkten bröckeligen Krystallmasse, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus *Petroläther* gereinigt wird. Die sich hierbei meist als Oel abscheidende Base wird eventuell durch Berührung mit einem Krystall in den festen Aggregatzustand übergeführt und von einem flüssig bleibenden Körper durch Abpressen so weit als thunlich getrennt. Man erhält so, besonders an den Seitenwandungen der benutzten Gefässe, fast farblose oder gelbliche, gut ausgebildete prismatische oder tafelförmige Krystalle, welche bei 62 bis 63° schmelzen. Eine Reinigung der Base durch Lösen in Salzsäure, erneute Fällung durch Natron u. s. w. wird nicht erzielt.

Eine Verbrennung der bei 40° getrockneten Krystalle gab folgende Zahlen :

0,2009 Grm. gaben 0,5914 CO₂ und 0,1264 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂		Gefunden
C ₁₄	168	80,00	80,29
H ₁₄	14	6,67	6,99
N ₂	28	13,33	—
	210	100,00.	

Die gewonnene Base ist, wie schon aus den bei der Darstellung gemachten Beobachtungen hervorgeht und durch die beigefügte Zusammenstellung noch deutlicher sich ergibt, völlig vom Aethenyldiphenylamidin verschieden.

	$\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$		neue Base :
Die Substanz reagirt in verdünnter alkoholischer Lösung	neutral		stark basisch
Sie löst sich in kaltem Alkohol	nur mäßig		sehr leicht
Schmelzpunkt	132°		62 bis 63°
Krystallform	feine Nadeln oder dünne lange Prismen		Tafeln oder dicke kurze Prismen
Löslichkeit des salzsauren Salzes in H ₂ O	relativ gering		ungemein groß.

Sie löst sich in Säuren unter Wärmeentwicklung und verflüssigt sich beim Uebergießen mit Wasser, aus welchem sich dann nach einiger Zeit weisse Blättchen einer wahrscheinlich anderen Substanz abscheiden; beim Stehen der verdünnten, mit Ammoniak versetzten salzsauren Lösung entsteht eine in kalten verdünnten Säuren unlösliche, in langen weissen Nadeln krystallisierende, nicht weiter untersuchte Substanz, die ich für das diphenylirte Acetamid: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ halte.

Zufolge gütiger Messung des Herrn Bodewig besitzen die Krystalle der Base folgende Eigenschaften:

„Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1,14162 : 1 : 1,22157$.

$\beta = 71^\circ 29'$.

Beobachtete Formen:

$c = 0P$ (001); $p = \infty P$ (110);

$q = +P\infty$ (101); $a = \infty P\infty$ (100).

Normalen-Winkel

* $p : p$ an b ($1\bar{1}0 : 1\bar{1}0$) = $85^\circ 28'$;

* $a : q$ ($100 : 10\bar{1}$) = $51^\circ 34'$;

* $c : a$ ($001 : 100$) = $71^\circ 29'$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach c und besitzen keine nachweisbare Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Axen ist parallel $\infty P\infty$ (010).“

Die Constitution:

dieses *Aethenylisodiphenylamidins* bedarf nach den vorher mitgetheilten Untersuchungen kaum eines besonderen Beweises *). Es ist, beiläufig bemerkt, das vierte Amidin,

*) Vgl. die Einwirkung von CS_2 .

welches die empirische Formel $C_{14}H_{14}N_2$ besitzt, da diese auch den früher von mir dargestellten Basen :

zukommt.

Das *salzsaure Salz* wurde beim Eintrocknen der Lösung der Base in der berechneten Menge Salzsäure als unter dem Exsiccator erstarrender Syrup erhalten.

Das unter den Seite 12 angegebenen Vorsichtsmafsregeln dargestellte Platinsalz bildet nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether [im Gegensatz zum weifsgelb gefärbten Platinsalz des isomeren (α) Aethenyldiphenylamidins] ein hochgelbes, scheinbar aber nicht krystallinisches Pulver.

1. 0,4898 Grm. (der zweiten Fällung) gaben 0,1178 Pt.
2. 0,3469 „ (der dritten Fällung, bei 60° getrocknet) gaben 0,0820 Pt.

	Berechnet für ($C_{14}H_{14}N_2, HCl$) ₂ , PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28,78	24,05	23,64.

Das *Sulfat* und das *Nitrat* des Aethenylisodiphenylamidins sind in Wasser ungemein löslich und erstarren (letzteres schneller) unter dem Exsiccator zu harzartigen Massen.

Das *Rhodanat* hingegen zeichnet sich durch etwas geringere Löslichkeit in Wasser und gutes Krystallisationsvermögen aus; es bildet dünne klare farblose, anscheinend monokline Tafeln, die mefsbar sind. Es entsteht neben Acetodiphenylthiamid (siehe unten) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethenylisodiphenylamidin; in Wasser löst es sich bedeutend leichter als das Sulfocyanat der entsprechenden Benzenylbase. Mit *Aethylnitrit* scheint aus diesem Amidin ebenfalls ein krystallisirendes Nitrosoprodukt zu entstehen.

*) A. Bernthsen, diese Annalen 184, 342 und 355. Bezüglich der hier gegebenen, von den dort gebrauchten verschiedenen Structurformeln siehe unten.

Hält man beim Erhitzen des Gemisches von Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin eine höhere Temperatur als die angegebene ein, z. B. etwa 200°, so entsteht in geringer Menge eine andere, durch Ammoniak aus den salzsauren Lösungen des Reactionsproducts in festen graugelben Flocken fällbare Base, die in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist und ein Platinsalz bildet. Letzteres gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1404 Grm. gaben 0,0343 Pt.

Eine der oben beschriebenen Base $C_{14}H_{11}N$ entsprechende Substanz würde verlangen :

	Berechnet für	
	$(C_{14}H_{11}N, HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	24,72	24,43.

Dafs die auf den vorhergehenden Blättern beschriebenen Synthesen unsymmetrisch constituirter Amidine allgemeiner Natur sind und die Darstellung einer ganzen Reihe von neuen Basen in Aussicht stellen, bedarf wohl keiner besonderen Ausführung. Die Fortsetzung des Studiums solcher Additionen verspricht besonders für das freie Cyan und andere Nitrile mehrbasischer Säuren noch recht interessante Resultate.

Zweiter Abschnitt : Ueber die Beziehungen zwischen den Thiamiden und den Amidinen.

Die bei früherer Gelegenheit *) ausgesprochene Ansicht, dafs die Thiamide der einbasischen Säuren wirkliche geschwefelte Amide mit doppelt gebundenem Schwefelatom seien, hatte schon durch die Resultate meiner früher mitgetheilten Untersuchungen eine bedeutende Stütze gewonnen, da es sich hatte zeigen lassen, dafs die Thiamide einbasischer Säuren sich in ihrem Verhalten gegen Aminbasen den Thio-

*) Diese Annalen 184, 290.

harnstoffen (Thiamiden der zweibasischen Kohlensäure) analog verhalten *). Es mußte damals dahin gestellt bleiben, ob die durch Wechselwirkung von Vertretern der genannten Körperklasse mit Ammoniakbasen entstehenden Amidine $R-CN_2H_2R'$ die Constitution :

besaßen.

Das weitere Studium der Beziehungen zwischen den Thiamiden und den Amidinen richtete sich vorzugsweise darauf, ob nicht durch Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf Amidine eine Umkehr der oben erwähnten Reactionen erzielt werden könne, in der Weise, daß Thiamide unter Austritt von Ammoniakbasen regeneriert würden. Die schon länger bekannte Thatsache, daß ein substituirtes Guanidin, das α -Triphenylguanidin, einer entsprechenden Rückbildung eines Thioharnstoffs durch H_2S fähig ist **), liefs die Verwirklichung dieses Gedankens als nicht unmöglich erscheinen.

Aufser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff war auch die Reaction zwischen *Schwefelkohlenstoff* und Amidinen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, da auch in dieser Beziehung einige Angaben von Hofmann ***), von Hombreckert †) und von Merz und Weith ††) vorlagen, nach welchen aus Schwefelkohlenstoff und Diphenylguanidin oder trisubstituirten Guanidinen entsprechende Thiocarbamide und neben diesen Schwefelcyanwasserstoff resp. Senföle entstehen.

Man konnte bei der Verwirklichung analoger Umsetzungen

*) Diese Annalen 104, 314.

**) Merz und Weith, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 25.

***)) Daselbst 2, 460.

†) Daselbst 2, 689.

††) A. a. O.

der Amidine zugleich die Bildung von seither unbekannten Thiamiden, die im Ammoniakrest organische Radicale enthielten, einerseits, und Auskunft über die Constitution der erwähnten monosubstituirten Basen $R-CN_2H_2R'$ andererseits erwarten.

Sämmtliche in diesen Richtungen unternommenen Versuche haben zu den gewünschten Resultaten geführt.

Verhalten von Schwefelwasserstoff zu Benzenylmonophenylamidin.

Ueber 5 Grm. in einem Kölbchen befindliches, aus Benzonitril und salzsaurem Anilin dargestelltes Benzenylmonophenylamidin wurde bei 120 bis 130° ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff geleitet und, da sich sehr bald eine Reaction durch Bildung gelbrother Tröpfchen in dem oberen Theil des Kolbens zeigte, das entweichende Gas durch Salzsäure gewaschen. Nach 2½ bis 3 stündigem Erhitzen resultirte ein dickflüssiges hellrothbraunes, nach einigen Stunden zu einer öldurchtränkten filzigen Krystallmasse erstarrendes Oel. In der vorgelegten Salzsäure ließen sich reichliche Mengen Ammoniak neben einer Spur Anilin nachweisen.

Die ätherische Lösung des Reactionsproducts, durch Schütteln mit Salzsäure von einer relativ bedeutenden Menge gebildeten, leicht durch die üblichen Reactionen nachweisbaren *Anilins* und von etwas unveränderter Base befreit, hinterließ nach dem Eindampfen ein schnell erstarrendes gelbes Oel (3,6 Grm.), welches aus einer Spur Benzonitril sowie zwei verschiedenen, durch Behandeln mit kochendem Wasser trennbaren schwefelhaltigen Substanzen bestand. Die in heißem Wasser lösliche scheidet sich beim Erkalten in den charakteristischen voluminösen verfilzten mattgelben Nadeln des *Benzothiamids* :

aus, die nur mit Spuren feiner quadratischer Blättchen des anderen Körpers verunreinigt sind und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 115 bis 116° (Benzothiamid etwa 117°) schmelzen; das andere schwefelhaltige, in kochendem Wasser fast gar nicht, dagegen ungemein leicht in Aether und auch sehr leicht in Alkohol lösliche Product krystallisirt aus wenig Alkohol in gelben dünnen Tafeln oder Prismen von anscheinend rhombischer Form aus. Ein Vergleich mit dem von H. Leo *) im hiesigen Laboratorium kürzlich durch Einwirkung von H₂S auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{C}_6\text{H}_5$ dargestellten *Benzothianilid* :

zeigte, wie eine Analyse, die Identität mit diesem in reinem Zustand bei 97¹/₂ bis 98¹/₂° schmelzenden Thiamid (Schmelzpunkt beobachtet zu 95°; derselbe war, wie dies bei geringfügigen Verunreinigungen oder Spuren anhaftenden Alkohols der Fall ist, um einige Grade herabgedrückt).

Analyse :

0,1117 Grm. gaben **) 0,1268 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ NS	Gefunden
S	15,02	15,59.

Demnach verläuft die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzenylmonophenylamidin in der erwarteten Weise unter Rückbildung von Thiamiden, jedoch gleichzeitig nach folgenden zwei verschiedenen Richtungen (vorwiegend nach der zweiten derselben) :

*) O. Wallach, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29, 1216.

**) Alle im Folgenden mitgetheilten Schwefelbestimmungen sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, nach Carius (Erhitzen auf 200°) ausgeführt worden.

Schwefelkohlenstoff und Benzenylmonophenylamidin.

Durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von Benzenylmonophenylamidin mit Schwefelkohlenstoff auf 100° (zum Schlufs 120 bis 130°) resultirt eine dicke gelblichrothe, nach einiger Zeit kleine Kryställchen abscheidende Flüssigkeit. Beim Ausziehen mit Aether blieb eine gelbweisse krystallinische, in viel kaltem Wasser lösliche Masse zurück, deren Lösung mit Ammoniak einen beträchtlichen Niederschlag von unverändertem Amidin, mit Eisenchlorid selbst bei sehr starker Verdünnung deutliche Rhodanreaction gab und sich dadurch als *rhodanwasserstoffsäures Benzenylmonophenylamidin* auswies.

Der von Aether aufgenommene, nach dessen Verdampfen erstarrende Theil des Reactionsproducts, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, scheidet sich aus Alkohol in gelben Täfelchen von der Krystallform und dem Schmelzpunkt (96 bis 97°) des *Benzothianilids* aus, mit dem es auch zufolge der nachstehenden Analyse identisch ist :

0,1946 Grm. gaben 0,2130 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ NS	Gefunden
S	15,02	15,03.

Die Reaction ist also entsprechend der Einwirkung von CS₂ auf Diphenylguanidin nach folgender Gleichung verlaufen :

*) Aus später darzulegenden Gründen (siehe unten) benutze ich diese und analoge Formeln statt der früher gebrauchten :

Verhalten des α -Benzenyldiphenylamidins gegen H_2S .

Ueber das schon länger bekannte (α -) Benzenyldiphenylamidin :

vom Schmelzpunkt 144° wurde bei 160 bis 165° mehrere Stunden lang trockener Schwefelwasserstoff geleitet; es trat dabei kein Ammoniak auf. Ausser aus unveränderter Base bestand der gebildete Syrup aus (durch Schütteln mit Salzsäure und Aether u. s. w. entziehbarem, die charakteristischen Farbreactionen zeigenden) *Anilin* und einer festen, in Aether löslichen gelben Substanz, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol durch die früher erwähnten Kennzeichen als mit *Benzothianilid* identisch constatirt werden konnte (Schmelzpunkt $97\frac{1}{2}^\circ$ bis $98\frac{1}{2}^\circ$ nach dem Erweichen bei 95°).

0,1103 Grm. gaben 0,1215 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}NS$	Gefunden
S	15,02	15,13.

Diesen Thatsachen entspricht die Umsetzungsgleichung :

Wenngleich die Reaction dießmal nur eine partielle war, so erscheint es doch kaum zweifelhaft, daß durch eine Veränderung der Versuchsbedingungen eine mehr quantitative Ausbeute sich erzielen läßt.

Benzenyldiphenylamidin und Schwefelkohlenstoff.

Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Benzenyldiphenylamidin liefert bei eintägigem Erhitzen auf 130 bis 140° im zugeschmolzenen Rohr eine gelbe dicke, mit auskrystallisirten Blättchen erfüllte Flüssigkeit. Aus dem ätherischen Auszug, der durch Einleiten gasförmiger Salzsäure von einer geringen Menge unveränderter Base befreit wird, gewinnt

man ein erstarrendes gelbes, stark nach Phenylsenföl riechen-
des Oel, das bei der Destillation mit Wasserdampf farblose,
beim Uebergießen mit Anilin erstarrende Tropfen lieferte.

Aus der alkoholischen Lösung der vorher mit wenig
Aether gewaschenen weissen erstarrten Masse schiefen beim
Erkalten prächtige atlasglänzende Blätter vom Schmelzpunkt
143 bis 144 $\frac{1}{2}$ ° an, die dem *Carbothianilid* (Diphenylsulfo-
harnstoff, Schmelzpunkt 144°) in allen Eigenschaften gleichen;
das mit Wasserdämpfen überdestillierte Oel ist demnach *Phenyl-
senföl*.

Der bei dieser Destillation zurückbleibende, in Wasser
unlösliche, in der Hitze flüssige gelbe Rückstand verwandelte
sich bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in die
charakteristischen Tafeln des *Benzothianilids* (die bei 96 $\frac{1}{2}$ °
erweichten, bei 98° schmolzen). Es geht daraus hervor, dafs
Schwefelkohlenstoff auf das Benzenyldiphenylamidin im Sinne
folgender Gleichung einwirkt :

Die *Ausbeute* an Benzothianilid ist eine fast *quantitative*.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Methenyl-
diphenylamidin* verläuft in ganz analoger Weise wie in den
vorhergehenden Fällen (man erhitzt vier bis fünf Stunden lang
auf 140 bis 150°). Aus der kalten erstarrten Masse wurde
das *Anilin* durch Lösen in Aether und Fällern mit Chlor-
wasserstoffgas entfernt; der Aether hinterliess alsdann eine
weissgelbe, blätterig krystallisierte Substanz, das *Formothi-
anilid*, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gelb-
lich gefärbte glänzende Blättchen von sehr geringer Dicke
bildete. Dieselben erlitten beim Trocknen schon unter 70°
eine geringe, durch den Geruch nach Phenylcarbylamin und

Schwefelwasserstoff angezeigte Zersetzung und schmolzen bei 134°.

A. W. Hofmann hat, wie er kurz vor der vorläufigen Veröffentlichung *) der besprochenen Thatsachen mitgeteilt hat **), dieselbe Substanz durch Einwirkung von H₂S auf *Phenylcarbylamin* erhalten :

er faßt sie mit Recht als Thianilid der Ameisensäure auf, giebt ihr jedoch die Formel C₆H₅-NH≡C-SH.

Die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, sowie die höchst intensive Bitterkeit der geringsten Spuren sind bei den auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparaten gleich. Die Differenz zwischen den Schmelzpunkten (Hofmann giebt 137½° an) ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß ich nur geringe Quantitäten des Thiamids unter Händen hatte. Im Uebrigen ist die Ausbeute an Formothianilid nach der von mir angewandten Methode, entsprechend der Gleichung :

eine fast *quantitative*, und letztere Reaction eignet sich wohl mehr zur Darstellung von monosubstituirten Thiamiden, als die Hofmann'sche, zudem nur Thiamide der Ameisensäure liefernde Methode, welche die unangenehm darzustellenden Isonitrile zum Ausgangspunkt hat.

Auch *Aethenyldiphenylamidin* erzeugt mit Schwefelwasserstoff reichliche Mengen von Anilin und somit wahrscheinlich das von H. Leo ***) vor wenigen Tagen aus Acetanilidimidchlorid und H₂S gewonnene *Acetothianilid*, CH₃-CSNHC₆H₅.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1238.

) Daselbst **10, 1095.

***) Daselbst **10**, 2133.

Verhalten des Benzenylisodiphenylamidins gegen Schwefelwasserstoff.

Das im vorigen Abschnitt besprochene Benzenylisodiphenylamidin (Schmelzpunkt $111\frac{1}{2}$ bis 112°) wird schon bei 120° von Schwefelwasserstoff angegriffen und liefert nach vier- bis fünfstündiger Einwirkung bei 130 bis 135° übergeleiteten Schwefelwasserstoffs ein gelbrothes dickflüssiges Oel, aus dessen ätherischer Lösung nach dem Ausfällen des *Diphenylamins* (nachgewiesen wie auf S. 16; Schmelzpunkt 53°) eine gelbe krystallinische Masse erhalten wurde. Diese wurde durch Auskochen mit Wasser sowie mit kleinen Mengen Alkohol und Zusatz von Wasser in zwei schwefelhaltige Substanzen zerlegt: in das in Lösung gehende, in langen verfilzten seideglänzenden Nadeln krystallisirende *Benzothiamid* (Schmelzpunkt beobachtet zu 115 bis 117°), und ein neues Thiamid:

das *Benzodiphenylthiamid* oder Diphenylbenzothiamid, welches wegen seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol im Rückstand bleibt. Die Quantität desselben war verhältnißmäfsig geringer als die des Benzothiamids und Diphenylamins. Es wird weniger gut durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, aus dem es sich mit geringen Mengen weifser dünner Nadeln (Benzodiphenylamid?) abscheidet, leicht hingegen durch Behandeln mit Benzol gereinigt, aus welchem es in bei 149 bis 150° (149 bis 151°) schmelzenden dunkelgelben Kryställchen sich abscheidet. Auf elegantere Analysen als die unten angeführte wurde verzichtet, weil durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff statt Schwefelwasserstoff dieselbe Substanz leichter und mit quantitativer Ausbeute dargestellt werden konnte.

0,1748 Grm. gaben 0,1500 BaSO_4 .

Berechnet für $C_{19}H_{16}NS$		Gefunden
S	11,07	11,78.

In der bei der Operation vorgelegten Waschflasche endlich wurde *Ammoniak* in grösserer Menge nachgewiesen.

Die Einwirkung von H_2S auf Benzenylisodiphenylamidin verläuft also, wie beim Benzenylmonophenylamidin, in *zwei Richtungen*, von denen die erstere die vorwiegende ist :

Die *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe Amidin* verläuft (bei 130 bis 140°) in analoger Weise wie beim Benzenylmonophenylamidin; man erhält eine sehr feste strahlig-krystallinische Masse, die an viel kochendes Wasser (oder sehr verdünnte Salzsäure) in harten grauweißen Nadeln oder Prismen krystallisirendes *Benzenylisodiphenylamidin-rhodanat*, $C_{19}H_{16}N_2, CNSH$ abgibt. Der citronengelbe Rückstand liefert bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol derbe durchsichtige Prismen von dunkelgelber Farbe und lebhaftem Glanz, deren Schmelzpunkt bei 150 bis 151° liegt und die mit dem durch Schwefelwasserstoff aus β - $C_{19}H_{16}N_2$ dargestellten Körper in jeder Beziehung übereinstimmen.

0,1414 Grm. gaben 0,1150 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{16}NS$		Gefunden
S	11,07	11,17.

Die Reaction entspricht also der Gleichung :

Die alkoholische Lösung des *Benzodiphenylthiamids* giebt mit $HgCl_2$ einen weissen, mit $PtCl_4$ nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag. Die kochende Lösung wird durch Jod anscheinend nicht entfärbt; eben so wenig wird einge-

tragenes Quecksilberoxyd in kurzer Zeit merklich verändert. Mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und NaOH scheint beim Kochen nur langsam Schwefelblei abgeschieden zu werden.

Die physikalischen Eigenschaften beschreibt C. Bode-
wig folgendermaßen :

„Krystallsystem : asymmetrisch.

Elemente : $a : b : c = 0,92698 : 1 : 0,76644$.

Winkel der Axenebenen und der Axen in positiven Octanten oben rechts :

$$A = 92^\circ 27' \quad a = 93^\circ 29'$$

$$B = 100^\circ 38' \quad \beta = 100^\circ 55'$$

$$C = 84^\circ 48' \quad \gamma = 84^\circ 14'.$$

Beobachtete Formen :

$$o = P (1\bar{1}1) \quad \omega = P' (111)$$

$$o' = P (1\bar{1}\bar{1}) \quad \omega' = P, (11\bar{1})$$

$$p = \infty P (1\bar{1}0)$$

$$p' = \infty P', (110) \quad c = 0 P (001).$$

Normalen-Winkel :

$$*c : p (001 : 1\bar{1}0) = 84^\circ 4'$$

$$*c : p' (001 : 110) = 80^\circ 2'$$

$$*p : p' (1\bar{1}0 : 110) = 84^\circ 41'$$

$$*c : o (001 : 1\bar{1}1) = 46^\circ 6\frac{1}{2}'$$

$$*c : \omega (001 : 111) = 41^\circ 39'.$$

Spaltbarkeit konnte bei den bräunlichgelb gefärbten Kry-
stallen nicht nachgewiesen werden, da nur Krystallskelette
vorlagen. Eine optische Untersuchung liefs sich an den etwas
trüben Krystallen gleichfalls nicht vornehmen.“

Die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf das ebenfalls
unsymmetrische Aethenylisodiphenylamidin braucht nach dem
Vorherigen nur noch mit einigen Worten besprochen zu wer-
den. Aus Aethenylisodiphenylamidin, das mit Schwefelkohlen-
stoff schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeent-
wicklung in Reaction tritt, entsteht bei 100° neben dem
schon erwähnten schön krystallisirenden Rhodanat dieser Base
das ebenfalls seither noch unbekannte Acetodiphenylthiamid
oder Diphenylacetothiamid, welches nach mehrfachem Umkry-

stallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle kleine unregelmässig aneinander gereihete hellgelbe Täfelchen bildet, in Aether und Benzol sehr leicht, auch in Alkohol leicht, in Wasser dagegen nur wenig sich löst und bei $110\frac{1}{2}$ bis 111° schmilzt.

0,1175 Grm. Substanz gaben 0,1195 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NS}$		
S	14,10	13,97.

Die weitere Untersuchung dieser neuen, zweifach-substituirt Thiamide bleibt vorbehalten.

Rückblick.

Durch die mitgetheilten Versuche kann es als mit genügender Allgemeinheit festgestellt betrachtet werden, dass die Amidine einbasischer Säuren sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber gerade so verhalten, wie bei der partiellen Verseifung durch Wasser. Es hat sich ferner herausgestellt, was schon aus den bei den genannten Guanidinen beobachteten Fällen geschlossen werden konnte, dass der Schwefelkohlenstoff gegen Amidine sich anders verhält als z. B. gegen die primären Amine der einwerthigen Alkohole: der Imidrest $(\text{NH})''$ oder $(\text{NR})''$ wird (wenigstens in letzter Instanz) gegen den gleichwerthigen Schwefel ausgetauscht.

Die beiden experimentell durchgeführten Reactionen sind zunächst von *praktischer* Bedeutung, da sie neue und anscheinend unbeschränkte Wege eröffnen, eine Reihe von Thiamiden, die auf andere Weise nicht oder relativ schwer zugänglich sind, mit Leichtigkeit und mit fast quantitativer Ausbeute darzustellen. Es ist vorhin schon angedeutet worden, dass die bis vor Kurzem bekannten Thiamide (diejenigen der Kohlensäure ausgenommen) nur durch directe Addition von

H_2S an Nitrile gebildet werden konnten *) und mithin nur die Formel R-CS.NH_2 besaßen, während solche Thiamide, deren Ammoniakrest ein organisches Radical enthält, erst in neuester Zeit (kurz vor und gleichzeitig mit den oben beschriebenen Versuchen) erreichbar geworden sind; die Wallach-Leo'sche **) Umsetzung von Amid- oder Imidchloriden, bisher bei Benzanilid- und Acetanilidimidchlorid ausgeführt, ist, wenigstens theoretisch, allgemein auch zur Darstellung zweifach-substituierter Thiamide verwendbar, welche letztere nach Hofmann's Methode nicht gewonnen werden können. Das oben beschriebene Benzo- und das Acetodiphenylthiamid sind die ersten bekannten Vertreter solcher, zwei organische Radicale im Ammoniakrest enthaltenden Thiamide.

Zur Darstellung von geschwefelten Amidinen aus Amidinen nach den oben mitgetheilten Methoden wird man natürlich Schwefelwasserstoff nur dann wählen, wenn diese Basen nicht nach zwei Richtungen gleichzeitig zerfallen, resp. wenn beide Reactionen zufällig gleiche Umsetzungsproducte liefern ***); in den anderen Fällen ist Schwefelkohlenstoff vorzuziehen.

Abgesehen von dieser mehr praktischen Seite eröffnen die dargelegten Resultate eine Reihe *theoretisch* interessanter Gesichtspunkte, von welchen wenigstens einige hier besprochen werden sollen.

1) Wie gezeigt findet die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Amidine in zweifacher Richtung statt; aus :

*) Vgl. die Literaturangaben in diesen Annalen 104, 290.

**) a. a. O.; siehe auch H. Leo, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 2133.

***) Vgl. S. 42.

(wo R'' auch = H sein kann) bilden sich einerseits :

andererseits :

Ebenso entstehen aus den Amidinen :

voraussichtlich zwei Thiamide :

neben den entsprechenden Ammoniakbasen, nur sind bei den gerade untersuchten hierhin gehörigen Amidinen :

je zwei der entstehenden Producte identisch.

Diefs Verhalten läßt sich am leichtesten durch die bei der umgekehrten Reaction *) bereits, mutatis mutandis, in Erwägung gezogene Annahme verstehen, dafs der Umsetzung eine Lösung der doppelten Bindung des Stickstoffs und damit eine *vorübergehende Addition* des Schwefelwasserstoffs vorhergeht und dafs so ein intermediäres Product :

gebildet wird, welches dann, unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig, gleichzeitig nach den beiden im Schema angegebenen Richtungen zerfällt.

Es ist zu bemerken, dafs bereits O. Wallach **) darauf hingewiesen hat, bei welchen Amidinen ähnliche Additionsproducte möglicherweise beständig sind, indem er bei Beleuchtung des Verhaltens der Hübner'schen „Anhydrobasen“ :

*) Diese Annalen 184, 368.

**) Daselbst 184, 127.

gegen Wasser eine Addition von Schwefelwasserstoff u. s. w. ohne Erleichterung der Aminabspaltung für wahrscheinlich hält. Die Untersuchung der Hübner'schen Basen nach diesen Gesichtspunkten hin verspricht also zugleich Auskunft über die Berechtigung der Annahme von Additionsproducten in den vorliegenden Fällen.

2) Das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen die Amidine, die ein organisches Radical an Stickstoff gebunden enthalten, giebt *Aufschluss* über deren *Constitution*. Dieselbe war in früheren Veröffentlichungen zu :

angenommen worden, weil es das Einfachste und deshalb Richtigste zu sein schien, die Umsetzungen zwischen $\text{R}-\text{CS} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{NH}_2\text{R}'$ als einen doppelten Austausch von S gegen $(\text{NR}')^{\text{II}}$ zu betrachten. Jedoch wurde schon damals hervorgehoben, daß die gegebenen Formeln wegen der Möglichkeit einer vorherigen Addition des $\text{NH}_2\text{R}'$ (unter Lösung der doppelten Bindung des S) unsicher seien.

Da nach dem Früheren eine solche Addition als sehr wahrscheinlich gelten kann, so ist eine neue Prüfung der beiden möglichen Formeln geboten; sie wird durch die Reaction der fraglichen Basen mit Schwefelkohlenstoff ermöglicht. Wäre es gestattet, diese Reaction als einen *Austausch* von (NH) gegen S aufzufassen, in der Weise, wie es beim Diphenylguanidin von Hofmann*) und von Merz und Weith**) geschehen ist, so würde man den betreffenden Amidinen gerade die früher weniger berücksichtigte Constitution :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 460.

**) Daselbst 7, 945.

zuzuertheilen haben. Aber auch hier muſs man die Möglichkeit und sogar Wahrscheinlichkeit einer vorherigen Aneinanderlagerung der aufeinander wirkenden Reagentien in Betracht ziehen; die in diesem Fall entstehenden Verbindungen besitzen alsdann *nicht*, wie beim Schwefelwasserstoff, bei Anwendung jeder der beiden Amidinformeln *dieselbe* Zusammensetzung; aus :

sich bilden. Ein Additionsproduct ersterer Art sollte dann bei nachherigem Zerfallen nicht Schwefelcyanwasserstoff und das Thiamid $\text{R-CS.NHR}'$, sondern ein Senföl, CSNR' und das Thiamid R-CS.NH_2 liefern, da die Gruppe (NR') bereits an (CS) gebunden ist, und zur Annahme molecularer Umlagerungen bei der niedrigen Reactionstemperatur wohl kaum ein Grund vorliegt. Aus der Formel (II) hingegen erklärt sich die thatsächliche Entstehung von Sulfocyanwasserstoff und von substituirtem Thiamid leicht und ungezwungen. Betreffs der Möglichkeit einer *secundären Reaction* von nach (I) eben erzeugtem Senföl CSNR' auf R-CS.NH_2 unter schließlicher Bildung von CNSH und $\text{R-CS.NHR}'$, die ja nicht a priori ausgeschlossen ist, kann auf einen Versuch von Merz und Weith *) verwiesen werden, welche festgestellt haben, daſs Monophenylcarbothiamid NHR-CS.NH_2 und Phenylsenföl CSNR' , die statt Diphenylcarbothiamid $\text{NHR-CS.NHR}'$ und Rhodanwasserstoff aus Schwefelkohlenstoff und Diphenylguanidin $\text{NHR}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NHR}' \end{array}$ möglicherweise im ersten Moment

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 945.

entstehenden Producte, auf einander unter gleichen Versuchsbedingungen nicht einwirken.

Aus den dargelegten Gründen scheint mir die Constitutionsformel :

für die in Frage stehenden Amidine nunmehr als die wahrscheinlichste und ist daher auf den vorhergehenden Seiten (z. B. S. 28 und 33) bereits benutzt worden.

3) Aus den hypothetischen Additionsproducten von Schwefelwasserstoff an zweifach-substituirte unsymmetrische Amidine :

kann Ammoniak nur in der durch die eingezeichneten Linien angedeuteten Weise sich abspalten, da das fehlende Wasserstoffatom bei der niedrigen Reactionstemperatur wohl kaum aus einem Phenyl- u. s. w. Rest herkommen wird. Die zweifach-substituirten Thiamide besitzen also mit Sicherheit die Constitution :

und somit ist ein neuer Analogiebeweis für das Vorhandensein doppelt gebundenen Schwefels auch in den anderen Thiamiden erbracht.

Dritter Abschnitt : Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren.

1) Acetothiamid, $\text{CH}_3\text{-CS.NH}_2$.

Zufolge des (früher *) mitgetheilten) Gelingens der Darstellung des Alphetoluythiamids $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CS.NH}_2$, welches als phenylirtes Acetothiamid :

*) Diese Annalen 184, 292 u. f.

(Phenylacetothiamid) aufgefasst werden kann, liefs es wünschenswerth erscheinen, diefs Acetothiamid selbst :

kennen zu lernen. Eine Angabe von A. Gautier**), nach welcher Aethylcyanür und Schwefelwasserstoff sich nur äufserst langsam vereinigen, erfüllte mit einigem Zweifel an dem Gelingen der Addition von H_2S an Acetonitril. Operirt man jedoch unter bereits beim Benzylcyanid als nöthig befundenen Zusatz von etwas Ammoniak und überlässt die zuweilen aufs Neue mit Schwefelwasserstoff gesättigte, sich gelbroth färbende alkoholische Lösung eine Woche lang sich selbst, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols auf dem Wasserbad aufser einer geringen Quantität broncefarbener, in Wasser und Alkohol wenig löslicher, nicht weiter untersuchter Nadeln eine schwefelhaltige Substanz in gelben bis braunen Blättchen und Tafeln, von welcher ein anderer nicht unbeachtlicher Theil in das alkoholische Destillat überzugehen scheint. Aus letzterem lassen sich, da es noch viel Acetonitril enthält, weitere Mengen dieser Substanz durch erneute Behandlung mit Schwefelwasserstoff gewinnen; beim Stehen an der Luft scheidet es neben viel Schwefel eine geringe Menge feiner Blättchen ab, welche das unterschwefligsaure Salz einer Base (Acediamin-Acetamidin) zu sein scheinen. Der beim Verjagen des Alkohols zurückbleibende, eigenthümlich riechende Rückstand lässt sich durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Aether reinigen und stellt in reinem Zustande kleine, oft sphäroidisch oder reihen-

*) Diese Annalen 142, 289.

weise (wie beim gediegenen Kupfer) aneinandergelagerte Tafeln oder flache Prismen vor.

Die lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse folgendes Resultat :

1. 0,2020 Grm. gaben 0,2352 CO_2 und 0,1247 H_2O .
2. 0,1880 " " 0,5671 BaSO_4 .

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{-CS.NH}_2$		Gefunden	
			1.	2.
C	24	32,00	31,76	—
H	5	6,67	6,86	—
N	14	18,67	—	—
S	32	42,66	—	42,56
	75	100,00.		

Es liegt daher das von der Theorie vorausgesehene *Acetothiamid* :

vor. Die Ausbeute ist auf dem angegebenen Wege keine sehr große, aber immerhin eine nicht unbeträchtliche.

Das Acetothiamid ist in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol leicht, in Aether in etwas geringerem Maße löslich. Es schmilzt bei $107\frac{1}{2}^\circ$ bis $108\frac{1}{2}^\circ$.

Die aus Aether gewonnenen Krystalle besitzen nach freundlicher Mittheilung des Herrn Dr. C. Bodewig folgende Ausbildung :

„Sie gehören dem *monosymmetrischen* Systeme an und sind dünn tafelförmig nach der Symmetrieebene (b). Ausser dieser treten noch auf die Basis $c = 0\text{P}$ (001), das verticale Prisma $p = \infty\text{P}$ (110) und die Hemipyramide $o = -\text{P}$ (111) (zuweilen auch $+\text{P}$). Willkürliche nach $\infty\text{P}\infty$ (110), tafelförmig ausgebildet nach $\infty\text{P}\infty$.

Normalen-Winkel :

$$o : c \text{ (001 : } \bar{0}01) = 18^\circ 10\frac{1}{2}' \text{ (also } \beta = 80^\circ 55' \text{ circa).}$$

$$p : p \text{ (110 : } 1\bar{1}0) = 94^\circ 47' \text{ (approximativ).}$$

$$o : b \text{ (001 : 010) = } 90^\circ.$$

Weitere Winkel waren wegen der schlechten Beschaffenheit der Krystalle nicht zu messen. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene.“

Das Acetothiamid wird von HgO langsam, in der Hitze sofort entschwefelt; verdünnte Alkalien und Säuren zersetzen es schon bei gelindem Erwärmen vollständig; gegen Jodlösung und gegen Silbernitrat verhält es sich wie das Phenylacetothiamid, es scheidet sich Schwefel, resp. fast momentan Schwefelsilber ab; auch beim Kochen mit Kupfervitriol, der bei gewöhnlicher Temperatur keine und mit Bleiacetat, das auch im ersten Moment keine Fällung verursacht, entsteht CuS, resp. PbS. Mercuronitrat giebt sofort einen grauschwarzen Niederschlag; *Mercurichlorid* eine bei Ueberschufs von Acetothiamid unter günstigen Umständen in langen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung; die diese Nadeln enthaltende Flüssigkeit zeigt beim Erhitzen den charakteristischen Farbenwechsel des sich abscheidenden Schwefelquecksilbers; bei Ueberschufs von HgCl₂ jedoch ist der selbst in sehr verdünnten Lösungen noch entstehende Niederschlag pulverig und wird durch Kochen der Lösung, wenigstens äusserlich, nicht verändert.

Durch Zink und Salzsäure wird das Acetothiamid unter Schwefelwasserstoffentwicklung angegriffen.

2) Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid.

In diesen Annalen 184, 298 u. f. habe ich einige Versuche über das Verhalten des Phenylacetothiamids gegen nascirenden Wasserstoff mitgetheilt. Es zeigte sich damals, dass die Reduction von Phenylacetothiamid, besonders bei Anwendung von Natriumamalgam, in annähernd neutraler Lösung nicht glatt unter Austausch des Schwefels gegen

Wasserstoff verläuft, sondern neben wenig Phenäthylamin zur Bildung eines Products führt, dem nach einer Reihe von Analysen die Formel $C_{24}H_{27}NS_2$ (oder $C_{24}H_xNS_2$, wo $x < 27$) zugeschrieben werden konnte, und für welches die Bildungs-gleichung :

aufgestellt wurde.

Da die Analysen desselben, wenn gleich weniger elegant, auch zur Formel $C_{24}H_{25}NS_2$ stimmen, so ist es nicht unwahr-scheinlich, daß diese Substanz zur Phenylessigsäure in der-selben Beziehung steht, wie das *Thialdin*, $C_6H_{13}NS_2$, zur Essigsäure :

und gewissermaßen triphenylirtes Thialdin vorstellt. Eine Bestätigung dieser Ansicht liefs sich wegen der schweren Zugänglichkeit des Materials nicht gut erbringen.

In der Hoffnung, gröfsere Mengen eines analogen Körpers zu gewinnen, wurde das leicht in beliebigen Mengen darstell-bare Benzothiamid, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$, in Bezug auf sein Verhalten gegen Natriumamalgam einer Prüfung unterzogen, über deren Resultate bereits vorläufig in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft *) Mittheilung gemacht worden ist.

Zu einer alkoholischen Lösung von 5 Grm. Benzothiamid wurde dreiprocentiges Natriumamalgam in geringem Ueber-schuß zugesetzt. Hinsichtlich der Art der Operation kann auf das beim Phenylacetothiamid Gesagte **) verwiesen werden. Neben essigsaurem Natron, das durch successiven Zusatz von etwas Wasser in Lösung gehalten wurde, schied sich eine weißliche käsige, später sich zusammenballende und dann

*) Band 10, S. 36.

**) In der mehrfach citirten Abhandlung, S. 303.

durch eingeschlossenes Schwefelquecksilber (und Quecksilber) schwärzlich gefärbte Masse in Flocken und Klumpen aus; dabei trat starker Geruch nach Ammoniak und vorübergehende Bildung von Ammoniumamalgam auf.

Das ausgeschiedene Rohproduct ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether nur wenig löslich, wird dagegen un-
gemein leicht von Chloroform aufgenommen, dessen aufge-
gossener Dampf schon ein partielles Zerfließen oder Erweichen
des Körpers veranlaßt. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung
bleibt ein gelbes oder gelbrothes Oel zurück, das durch
Uebergießen mit Alkohol zwar erstarrt, aber keine krystal-
linische Structur annimmt; auch aus einer Mischung von
Alkohol und Chloroform kann kein besser charakterisirtes
Product erhalten werden. Das durch Eingießen der Chloro-
formlösung in absoluten Alkohol erhaltene, schwachröthlich
oder gelbweifs gefärbte pulverförmige Product enthält viel
Schwefel, hingegen keinen Stickstoff; eine Identität mit Benzo-
thialdin ist also völlig ausgeschlossen. Es schmilzt bei 85
bis 103° und verflüchtigt sich auf dem Platinblech unter Ver-
breitung eines an Phenylsulfid oder ähnliche Substanzen er-
innernden Geruchs. Eine Schwefelbestimmung ergab folgende
Zahlen :

0,1685 Grm. Substanz lieferten 0,2897 BaSO₄ = 0,0398 S.

	Gefunden
S	23,61.

Bei mehrfachen Wiederholungen der Reductionsversuche
mit größeren Mengen Benzothiamid (5 Portionen zu 12 Grm.),
zu denen ein etwas mit Wasser verdünnter Alkohol ange-
wandt wurde, um das Natriumacetat in Lösung zu halten,
zeigten sich etwas abweichende Erscheinungen; das ausge-
schiedene Product löste sich dießmal in wenig Chloroform
nicht völlig auf, sondern hinterließ eine gelbe dickflüssige
erstarrende Masse, deren Lösung in mehr Chloroform oder

Benzol beim Eingießen in Alkohol ebenfalls in festen oder wenigstens schnell erstarrenden Flocken gefällt wurde.

Die folgenden Analysen beziehen sich a) auf das direct so gefällte Product (Schmelzpunkt etwa 67 bis 105°), b) auf ein aus Alkohol-Chloroform beim Verdunsten abgeschiedenes, mit Alkohol behandeltes Product (Schmelzpunkt 55 bis 85 bis 100°).

a. 0,1664 Grm. Substanz gaben 0,3880 BaSO₄.

b. 0,1520 " " " 0,3265 "

Daraus berechnen sich :

	a.	b.
S	31,62	29,50.

Es lag augenscheinlich ein Gemisch zweier einander ziemlich ähnlicher Substanzen vor, die sich vorläufig nicht trennen ließen.

Mittlerweile hatte H. Klinger *) im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde, z. B. auch auf Bittermandelöl studirt, und aus letzterem so den schon von Laurent **) beschriebenen *Benzothialdehyd* („Sulfobenzoylwasserstoff“) dargestellt und näher zu untersuchen begonnen. Besonders die bei der ersten oben beschriebenen Darstellung gewonnene amorphe röthlichweifse Substanz erinnerte in allen Eigenschaften, selbst dem eigenthümlichen anhaftenden Geruch, an diesen Thialdehyd und liefs eine Identität beider Körper als wahrscheinlich erscheinen. In der That tritt bei Beiden, wie zum Theil gleichzeitig angestellte Versuche ergaben, die nach den von Klinger bei den Acetothialdehyden gemachten Erfahrungen ***) für den Benzothialdehyd zu erwartende Polymerisation durch Säurechloride ein. Beim Zusammenbringen der in Chloroform ge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1893.

**) Ann. chim. phys. [3] 1, 291.

***) a. a. O.

lösten amorphen Substanz mit Acetylchlorid und geringem Erwärmen fand unter Aufschäumen eine Reaction statt, die beim Siedepunkt des Chloroforms vollendet wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus welchem das gebildete Product durch Behandeln mit heissem Eisessig und mit Benzol in dünnen weissen glänzenden Nadeln von büschel- oder strahlenförmiger Gruppierung erhalten wird. Es ist in beiden Flüssigkeiten, wenn gleich sehr schwer, löslich und krystallisirt aus der letzteren mit Krystallbenzol aus; die Krystalle werden daher beim Trocknen undurchsichtig. Sie schmelzen in reinem Zustand bei 225 bis 226° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit und werden auch durch Einwirkung von Jod auf die Benzollösung des amorphen Körpers gebildet.

0,1174 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,2960 CO₂ und 0,0534 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₅ CSH		Gefunden
C ₇	84	68,85	68,71
H ₆	6	4,92	5,05
S	32	26,23	—
	122	100,00.	

Die Nadeln sind also identisch mit dem von H. Klinger mittlerweile genauer beschriebenen polymeren Benzothialdehyd, und folglich besteht das bei der Reduction des Benzothiamids ausgeschiedene Product zum Theil aus dem *amorphen Benzothialdehyd*, C₆H₅-C $\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{smallmatrix}$. Die mitgetheilten Analysen deuten auf die gleichzeitige Anwesenheit einer anderen ebenfalls stickstofffreien Substanz, die besonders bei den späteren Producten in reichlicherer Menge auftrat und die Ausbeute an polymerem Thialdehyd sehr herabdrückte. Auf ihre Untersuchung und die Klarstellung ihrer Beziehungen zu z. B. Fleischer's Benzylidensulfür, C₇H₆S₂ *), wurde verzichtet,

*) Diese Annalen **140**, 234.

da zur Trennung vom amorphen Benzothialdehyd sich kein geeigneter Weg darbot.

In den Mutterlaugen von der Fällung des Rohproducts aus Chloroform durch Alkohol war eine geringe Menge *Benzaldehyd* enthalten, eben so anscheinend in der Reductionsflüssigkeit selbst. In letzterer fand sich aufser viel *Ammoniak* und *Schwefelwasserstoff* zunächst eine erheblichere Quantität eines *Acetats* einer organischen *Base*, die nach dem Verdampfen des Alkohols durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether als farbloses, alkalisch reagirendes, nicht in concentrirter Natronlauge, dagegen in Wasser und besonders leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel gewonnen wurde und ein krystallinisches salzsaures Salz bildete, augenscheinlich *Benzylamin*, das ja auch aus Benzothiamid mit Zink und Salzsäure in gröfserer Menge entsteht *). Ferner liefs sich beim Ausschütteln der Reductionsflüssigkeit mit Chloroform und Wasser aus jenem aufser wenig *Benzonitril* eine gröfsere Menge eines eigenthümlich riechenden Oels gewinnen, aus dem sich weifse Blättchen einer stickstoff- und schwefelhaltigen, (in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aether sehr wenig, leichter in heifsem Wasser löslichen und daraus in bis zu $\frac{3}{4}$ Centimeter langen farblosen dünnen Tafeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170° anschiefsenden) Substanz absetzten. Geringe Mengen von anderen, nach mehreren Monaten aus diesem Oel ausgeschiedenen weifsen Blättchen schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 143 bis 144°; endlich konnte man unter gewissen Umständen noch

*) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 100; 2, 645.

einen organischen Körper in bei 220° noch nicht schmelzen-
den durchsichtigen Tafeln isoliren.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzothiamid ist mithin zum Theil eine ziemlich complicirte. Das Entstehen des Benzothialdehyds findet seinen einfachsten Ausdruck in folgender Gleichung :

eine Reaction, welcher die von R. Wanstrat *) beobachtete Ammoniakabspaltung aus Thiamiden unter Bildung von Kohlenwasserstoffen durch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure analog ist. Sie entspricht ferner der von Merz und Weith mitgetheilten Beobachtung, daß durch Reduction des Carbothianilids (Diphenylsulfoharnstoffs) kleine Mengen „vermuthlich“ des polymeren Thialdehyds der Ameisensäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 = (\text{H-CS.H})_3$, „Methylensulfür“, sich bilden **). Das Entstehen von Benzonitril (durch H_2S -Entziehung aus dem Thiamid), sowie von Benzylamin,

sind leicht verständlich; nicht so klar liegt die Frage nach der Bildung des Bittermandelöls.

Es ist bemerkenswerth, daß Benzothialdin, Schmelzpunkt 125°, ein dem Reductionsproduct $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NS}_2$ des Phenylaceto-

27)

thiamids möglicherweise homologer Körper, anscheinend nicht oder wenigstens nicht in erheblicher Menge aufgetreten ist. Die nahe Beziehung desselben zu Bittermandelöl und Benzothialdehyd läßt vermuthen, daß dasselbe sich allerdings in

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 332.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 583.

erster Linie gebildet, aber unter den Versuchsbedingungen sofort sich unter Wasseraufnahme gespalten hat :

Das erwähnte Auftreten von Benzaldehyd würde sich zufolge dieser, natürlich experimenteller Prüfung bedürfenden Auffassung leicht erklären. Sollte dieselbe sich nicht bestätigen und der Benzothialdehyd direct durch Wasserstoffzufuhr aus dem Benzothiamid entstanden sein, so würde durch diese Reduction ein neuer *Beweis* für die *doppelte Bindung des Schwefels* in genanntem Thiamid erbracht sein; aus einer Verbindung :

kann man, da der Schwefel einfach an Kohlenstoff gebunden ist, durch Wasserstoffzufuhr die Bildung von Benzothialdehyd nicht erklären, man sollte vielmehr eher die von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ erwarten.

3) Reduction des Carbothiamids (Sulfoharnstoffs).

Das Auftreten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSH}$ bei der Reduction von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$ und die schon erwähnte Angabe von Merz und Weith *), dafs aus $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ und nascirendem Wasserstoff ein „in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser und Alkohol löslicher Körper, vermuthlich Methylensulfür $(\text{CH}_2\text{S})_2$, in geringer Menge entstehe“, veranlafste einen entsprechenden Versuch, Carbothiamid selbst zu reduciren. Wenn wie beim Phenylacetothiamid und Benzothiamid operirt wird [nur in wässriger statt in alkoholischer Lösung **)], so bleibt die Hauptmenge des Carbothiamids unverändert und es scheiden

*) An dem auf S. 54 angegebenen Ort.

) Nach Claus, diese Annalen **179, 139, ist Natriumamalgam auch auf in wasserfreiem Aether suspendirten Sulfoharnstoff ohne Einwirkung. Auch in alkoholischer Lösung wurde, wie ein von mir angestellter Versuch ergab, Carbothiamid kaum verändert.

sich graue, eigenthümlich lauchartig riechende Flocken ab; arbeitet man hingegen auf dem Wasserbad und neutralisirt das entstehende Natriumhydroxyd während des Versuchs durch einen Strom eingeleiteter Kohlensäure, so tritt tiefer gehende Zersetzung unter massenhafter Bildung von Ammoniak (Ammoniumamalgam) oder Methylamin (nicht untersucht) ein. In beiden Fällen wird kein Methylensulfür, Formothialdehyd, Schmelzpunkt 218° , gebildet. Die bei der erst beschriebenen Operation statt dessen erhaltenen Flocken, in Alkohol, Aether, Wasser und Benzol sehr wenig löslich, scheiden sich aus heissem Alkohol amorph wieder ab, schmelzen bei 108 bis 111° und enthalten, wie es scheint, Schwefel und Stickstoff. Ihre alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt; die aus 10 Grm. Carbothiamid und dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretisch (für $C_8H_6S_2$) nöthigen Menge Natriumamalgam gewonnene Quantität genügte nicht zur Analyse.

4) Nachträgliches über das Phenylacetothiamid.

Die mitzutheilenden, zum Theil noch der weiteren Ausarbeitung bedürftigen Versuche verfolgten das Ziel, den Wasserstoff der Gruppe NH_2 theilweise oder ganz durch organische Radicale zu vertreten.

Phenylacetothiamid und Bromäthyl, resp. Jodmethyl. — Sowohl Bromäthyl als Jodmethyl vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (letzteres unter spontaner starker Erwärmung und Verflüssigung der Masse) mit Phenylacetothiamid. Das durch *Jodmethyl* entstandene Product, durch Waschen mit trockenem Aether von unangriffenem Thiamid befreit und sofort über Schwefelsäure getrocknet (Schmelzpunkt etwa 138 bis 139°), gab die Formel :

$0,3672$ Grm. gaben, in wässriger Lösung mit Silbernitrat (und HNO_3) gefällt, $0,2929$ AgJ und $0,0011$ Ag $\equiv 0,2958$ AgJ.

	Berechnet für	
J	$C_9H_{12}NSJ$	Gefunden
	43,31	43,44.

Die mittelst *Bromäthyl* (bei 100°) dargestellte Substanz, in rohem Zustand grofse dicke Prismen, giebt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Benzol lange weifse oder gelbe, scheinbar einheitlich aussehende, sehr zersetzliche Nadeln; dabei bleibt etwas NH_4Br , offenbar durch Zersetzung entstehend, ungelöst.

Die Resultate der nur kurz mitzutheilenden Analysen deuten vielleicht auf eine Zersetzung von ursprünglich gebildetem C_8H_9NS , C_2H_5Br zu $(C_8H_9NS)_2$, C_2H_5Br .

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{10}H_{14}NSBr$	$C_{18}H_{22}N_2S_2Br$	I.	II.	III.
Br	30,77	19,46.	24,97	21,95	19,90.

Die zu Analyse III verwendete Substanz war dreimal umkrystallisirt und schmolz bei 129 $\frac{1}{2}$ bis 130 $\frac{1}{2}$ °.

Diesen beiden Additionsproducten sind einige von Claus *) aus Sulfoharnstoff und Brom- resp. Jodäthyl erhaltene Körper :

CSN_2H_4 , C_2H_5Br , CSN_2H_4 , C_2H_5J und $(CSN_2H_4)_2$, C_2H_5J , deren letztes das beständigste ist, analog. Die von Claus **) für dieselben vorgeschlagenen Structurformeln gehen von der „einfachsten Idee aus, dafs die Additionsfähigkeit des Sulfoharnstoffs durch das in ihm enthaltene Schwefelatom bedingt sei.“

Auf eine Discussion dieser und der ihnen im vorliegenden Fall entsprechenden Structurformeln :

sei noch nicht näher eingegangen, sondern nur angegeben, dafs anfänglich gehofft wurde, der *Ammoniakrest* würde in der typischen Weise in Reaction treten und es würden so

*) Diese Annalen 179, 145 u. f.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 41.

die Haloidsalze methylirter u. s. w. Thiamide entstehen und dadurch diese Thiamide selbst zugänglich werden :

Die gewonnenen additionellen Verbindungen verhalten sich in der That wie jodwasserstoff- resp. bromwasserstoffsäures Salz; sie sind im ersten Moment in Wasser leicht löslich und setzen sich mit Silbernitrat augenblicklich unter Bildung von Jod-(Brom-)silber um. Schüttelt man die frisch bereitete Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}$, CH_3J schnell mit überschüssigem, ebenfalls frisch gefälltem Chlorsilber, so geht letzteres sofort in Jodsilber über und die filtrirte [wenn man schnell gearbeitet hat erst wenig trübe *)] Flüssigkeit giebt auf sofortigen Zusatz von Platinchlorid ein in schönen gelben Blättchen sich ausscheidendes *Platinsalz*. (Hinsichtlich der Darstellung zur Analyse vgl. das S. 12 Gesagte; man muß möglichst gleich nach dem Füllen filtriren und weiter fällen, um Verunreinigungen mit Platinsalmiak zu vermeiden.)

1. 0,1247 Grm. (mit Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit bei 70° getrocknet) gaben beim Glühen 0,0328 Pt.
2. 0,1683 Grm. gaben 0,0444 Pt.

Berechnet für		Gefunden	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NSCl})_2, \text{PtCl}_4$		1.	2.
Pt	26,58	26,80	26,88.

Das Platinsalz stimmt also zur Formel :

Es muß vorläufig dahin gestellt bleiben, ob die Auffassung, als liege salzsaures methylirtes Phenylacetothiamid vor, die richtige ist, oder ob der Schwefel bei der Jodmethyladdition in Wirkung tritt und das Jodid einer *Sulfinbase* entsteht. Die bis jetzt beschriebenen Doppelverbindungen von Thiamiden (Sulfoharnstoffen) enthalten meist nicht gleichzeitig noch Salzsäure **).

*) Mit Wasser tritt schnell Zersetzung ein, vgl. S. 59.

**) Ueber Ausnahmen vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 244.

Vorläufige Versuche, die methylierten oder äthylierten Thiamide selbst zu gewinnen, haben das gewünschte Resultat nicht gegeben. Nicht nur durch Alkalien oder Ammoniak, sondern schon durch Wasser nach sehr kurzem Stehen ($\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute) der Lösungen tritt sofortige (resp. durch H_2O allmähliche) Ausscheidung unangenehm riechender Öle ein, die auch beim Liegen der Salze an der Luft und beim Behandeln mit Alkohol gebildet werden. Die alkoholische Lösung des aus C_8H_9NS , C_2H_5Br und Wasser abgeschiedenen Oels $C_{10}H_{13}NS$?, gab mit $HgCl_2$ einen weißen (durch NH_3 gelb, später schwarz werdenden) Niederschlag.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NS \cdot HgCl_2$	Gefunden
Cl	15,78	14,72
S	7,11	6,28.

Das Oel selbst enthielt nach zweimaliger Rectification (Siedepunkt 240 bis 250°) 7,50 pC. S, statt der für $C_{10}H_{13}NS = C_7H_7CSNHC_2H_5$ berechneten 17,88 pC. S. Hingegen erwies sich das durch Wasser aus C_8H_9NS , CH_3J abgeschiedene Liquidum nach 14 tägigem Stehen unter dem Exsiccator als ganz schwefelfrei *).

Die Fortsetzung dieser Versuche, z. B. die Anwendung von Benzyljodid oder -chlorid statt der Haloidäther der Fettreihe, wird die theoretisch noch dunklen Punkte hoffentlich klar legen. Das Studium der analogen Umsetzungen der Thioharnstoffe ist bereits von H. Klinger und mir gemeinschaftlich begonnen worden.

Zum Schluss sei noch kurz erwähnt, daß durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von gleichen Moleculen *Phenylaceto-thiamid* und *Bittermandelöl* unter Wasseraustritt ein gelb-

*) Siehe die von Claus über die Zersetzung des Jodmethylsulfoharnstoffs u. s. w. mit Wasser oder Alkalien gemachten Angaben.

rothes dickes, nicht krystallisirendes Oel entsteht, das vermuthlich eine Verbindung :

enthält. Die verdünnte alkoholische Lösung desselben liefert mit Platinchlorid einen braungelben pulverigen Niederschlag einer in viel alkoholischer Salzsäure, schwer in siedendem Alkohol löslichen *Doppelverbindung*; dieselbe (ebenfalls nach dem S. 12 angegebenen Verfahren gewonnen) gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1884 Grm. lieferten 0,1903 CO₂ und 0,0418 H₂O.

	Berechnet für <u>C₂₂H₂₂N₂S₂, PtCl₄</u>		Gefunden
C	276	37,84	37,50
H	22	3,02	3,82.

Es scheint demnach, als ob die Einwirkung von Benzaldehyd auf das Thiamid der Phenylelessigsäure in ähnlicher Weise verläuft, wie die Reaction zwischen Aldehyden und z. B. Anilin *), also in der Weise, dass 2 Mol. Thiamid mit 1 Mol. Aldehyd unter Bildung von 1 Mol. Wasser zusammen treten. Es ist dabei zu bemerken, dass auch der Aethylen-sulfoharnstoff Reynolds' **), dem von letzterem die Formel :

gegeben wurde, ebensowohl als :

aufgefasst werden kann und bei dieser Formulirung den besprochenen Verbindungen völlig analog ist.

Bonn, Ende December 1877.

*) Vgl. Strecker, Schiff, Wallach u. A. Literaturangaben siehe diese Annalen 184, 319.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 800; vgl. auch 5, 244.