

128. Karl Kindler und Friedrich Finndorf: Darstellung von Thio-amiden mit Hilfe des Aluminiumsulfids. (Zur Kenntnis der Thio-amide, I.).

[Vorläufige Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 21. März 1921.)

Die Thio-amide sind auf zwei Wegen zugänglich: Nach Cahours¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniumbisulfid auf Nitrile und nach A. W. Hofmann²⁾ durch Umsetzung von Säure-amiden mit Phosphorpentasulfid. Beide Wege liefern, namentlich in der aliphatischen Reihe, geringe Ausbeuten.

Im Folgenden teilen wir eine Methode zur Darstellung von Thio-amiden mit, die auf der Verwendung des Aluminiumsulfids beruht. Dieses Reagens läßt sich bequem im Laboratorium nach den Angaben von Fonzes-Diacon³⁾ aus den Komponenten bereiten. Man läßt es auf Säure-amide bei Gegenwart von krystallwasser-haltigen Verbindungen, z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, im Einschmelzrohr unter Erhitzen einwirken und wählt die Mengenverhältnisse so, daß überschüssiger Schwefelwasserstoff entsteht. Unter diesen Reaktionsbedingungen geht das Säure-amid in guter Ausbeute in das Thio-amid über. In einzelnen Fällen ist die Ausbeute sogar quantitativ.

Die Methode läßt sich noch dadurch vereinfachen, daß man an die Stelle der Säure-amide die Ammoniumsalze der betr. Säuren setzt. Hier ist die Zugabe von einem wasserliefernden Stoffe nicht mehr notwendig, da das Ammoniumsalz die Rolle des $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ übernimmt.

Versuche.

1. Thio-benzamid aus Benzamid.

2.5 g Benzamid wurden mit 7.5 g Aluminiumsulfid und 1.3 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ aufs innigste verrieben und das Gemisch im Einschmelzrohr etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf $240-250^\circ$ erhitzt. Um das Springen des Rohres zu vermeiden, stieg man langsam zu dieser Temperatur auf. Beim Öffnen des erkalteten Rohres entwichen große Mengen Schwefelwasserstoff. Der trockene Rohrinhalt wurde im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert und der Rückstand des ätherischen Extraktes aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so völlig reines Thio-benzamid, das in seiner Krystallform und Löslichkeit den Literaturangaben entspricht. Der Schmelzpunkt liegt bei $115-116^\circ$, ebenso der Misch-Schmelzpunkt mit dem nach den Angaben von

¹⁾ C. r. 27, 239 [1848]; J. 1847/48, 595. ²⁾ B. 11, 340 [1878].

³⁾ C. r. 130, 1314 [1900].

Gabriel und Heymann¹⁾ dargestellten Thio-benzamid. Bei ca. $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen über den Schmelzpunkt konnten 7 g des Thio-amids quantitativ in Schwefelwasserstoff und Benzonitril übergeführt werden, wenn man in Zeitabständen von etwa 5 Min. die Spaltungsprodukte im Vakuum entfernte. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß reines Thio-benzamid vorlag. Ausbeute quantitativ.

2. Thio-acetamid aus Ammoniumacetat.

Das Ammoniumsalz wurde mit der etwa 5-fachen Menge Aluminiumsulfid 1 Stde. auf 240° erhitzt. In der Art der Aufarbeitung entspricht dieser Versuch ganz dem voranstehenden. Ein Umkrystallisieren aus Wasser ist hier nicht nötig, da sich das Thio-acetamid bereits beim Einengen seiner ätherischen Lösung in Krystallen vom konstanten Schmp. 116° ²⁾ abscheidet. Die wäßrige Lösung der Thioverbindung gab mit Silber- oder Bleisalzen unter Abscheidung der Metallsulfide Acetonitril.

129. Karl Kindler und Walter Dehn: Reduktion der Thio-amide zu primären Aminen. (Zur Kenntnis der Thio-amide, II.)

[Vorläufige Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 21. März 1921.)

In der voranstehenden ersten Mitteilung »Zur Kenntnis der Thio-amide wurde gezeigt, wie man ausgehend von den Carbonsäuren oder deren Amidn mit Hilfe des Aluminiumsulfids leicht zu den Thio-amiden gelangen kann. Diese Verbindungen könnten als geeignetes Ausgangsmaterial zur Bereitung von primären Aminen dienen, verfügte man über eine Methode zum bequemen Ersatz des Schwefels durch Wasserstoff: $R.CS.NH_2 \rightarrow R.CH_2.NH_2$.

Solche Reduktionen gelingen aber nach den Angaben der Literatur³⁾ nur mit schlechten Ausbeuten. Das kommt daher, daß man

¹⁾ B. 23, 158 [1890].

²⁾ A. W. Hofmann, B. 11, 340 [1878] und Hantzsch, A. 250, 264, finden den Schmelzpunkt des Thio-acetamids bei 108° . Mit der Klärung der Frage, ob dieser tiefere Schmelzpunkt auf Verunreinigungen oder Tautomerie-Erscheinungen zurückzuführen ist, sind wir zurzeit noch beschäftigt.

³⁾ A. W. Hofmann, B. 1, 100 [1868]; E. Czumpelik, B. 2, 185 [1869]; J. Strakosch, B. 5, 692 [1872]; R. Wanstrat, B. 6, 332 [1873]; A. Bernthsen, A. 184, 290 [1877]; B. 10, 36 [1877]; A. 192, 48 [1878]; Bamberger u. Boekmann, B. 20, 1116 [1887].