

Die nach V. Meyer vorgenommene Dampfdichtebestimmung (Heizflüssigkeit Anilin) ergab das Molekulargewicht 113, während sich für das Diisobutyl,  $C_8H_{18}$ , 114 berechnen.

Ich erhielt 5 g ganz reines Diisobutyl, d. h. ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge. Ohne Zweifel geht beim Abdestilliren des Aethers Diisobutyl verloren. Auch werden Versuche in grösserem Maassstabe sehr wahrscheinlich bessere Resultate liefern.

### Diisoamyl.

150 g Amylbromid (K. P. 117—118 bei 717 mm Bstd.) wurden mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether und überschüssigem Natriumdraht unter Eiskühlung zusammengebracht.

Die Reaction trat sofort ein, wie sich durch Bildung von blau gefärbtem Bromnatrium zu erkennen gab. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann ganz ebenso weiter verarbeitet, wie ich beim Diisobutyl mitgetheilt habe. Nahezu dieselben einzelnen Wahrnehmungen. Ich bekam auch hier reichliche Mengen einer constant und zwar bei 156°, wie das Diisoamyl, siedenden Flüssigkeit.

Eine im Anilindampf, nach V. Meyer, ausgeführte Dampfdichte bestimmung bestätigte, dass obiger Körper entstanden war.

Molekulargewicht des Diisoamyls,  $C_{10}H_{22}$ , berechnet 142, gefunden 138.

Die Ausbeute an Diisoamyl betrug 65 g statt berechneter 70.5 g, d. h. mehr wie 90 pCt. der theoretischen Menge.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 177. Julius Ephraim: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide I.

[Aus dem I. Chem. Univ.-Labor. No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 4. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide ist bisher nur in ver einzelten Fällen untersucht. C. Bischoff<sup>1)</sup> erhielt aus Xanthogenamid und Isovaleraldehyd eine Verbindung, deren Zusammensetzung nicht sicher festgestellt wurde, A. Bernthsen<sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylessigsäurethioamid, und Brodsky<sup>3)</sup> fand,

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 1083.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 60.

<sup>3)</sup> Monatsh. 9, 28.

dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Rhodanammonium aus wahrscheinlich intermediär gebildetem Thiobiuret Benzylidenthiobiuret entsteht. Da nach dem sonstigen Verhalten der Thioamide zu erwarten war, dass sie sich Aldehyden gegenüber abweichend von den Säureamiden verhalten würden, so wurde die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Thioamide untersucht und zunächst die Einwirkung von Benzaldehyd und Salicylaldehyd auf Rubeanicwasserstoff (Dithiooxamid) studirt.

Wenn man eine Lösung von Rubeanicwasserstoff in Benzaldehyd zum Sieden erhitzt, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Wasserabspaltung ein. Es wurde in folgender Weise verfahren: Je 1 g Rubeanicwasserstoff wurde mit 9 g Benzaldehyd in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung des bei der Reaction gebildeten Wassers war um das Steigrohr ein Bleirohr geführt, durch das Dampf geleitet wurde. Bei Anwendung von 5 g Rubeanicwasserstoff war die Reaction in 1½ Stunden beendet. Das Reactionsproduct bildete nach dem Erkalten eine fast schwarze krystallinische Masse, die von vorhandener Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und dann auf Thonplatten gestrichen wurde. Man erhält so eine gelblich-weiße Masse, die leicht in Benzol, schwerer in Eisessig löslich ist und aus beiden Lösungsmitteln in gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisiert. Aus 5 g Rubeanicwasserstoff wurden 3 g der neuen Verbindung erhalten. Der Körper ist völlig indifferent und löst sich weder in Natronlauge, noch Salzsäure. Die Analyse des Productes ergab folgende Werthe:

	Berechnet	
	für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
C	65.86	65.30 pCt.
H	4.05	3.40 »
S	21.62	21.78 »
N	9.47	9.52 »

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	—	—	—	65.27	—	65.67	65.08 pCt.
H	—	—	—	4.01	—	3.81	3.79 »
S	21.15	21.25	—	—	—	—	»
N	—	—	9.19	—	9.55	—	»

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Körper schwefelhaltig ist, wodurch der höhere Kohlenstoffgehalt der Analysen leicht zu erklären ist, deuten die gefundenen Werthe auf die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Auffallend ist allerdings, dass zu wenig Wasserstoff gefunden wurde und kann dies vielleicht durch eine schwer zu entfernende Verunreinigung erklärt werden. Unzweifelhaft geht jedenfalls aus den ge-

fundenen Werthen hervor, dass ein Molekül Rubeawasserstoff mit zwei Molekülen Benzaldehyd in Reaction getreten ist. Dies ist um so auffallender, als bei den sauerstoffhaltigen Säureamiden stets zwei Moleküle des Amids mit einem Molekül Aldehyd reagiren und so Körper der allgemeinen Formel  $\text{R}.\text{CONH}-\text{CH}.\text{R}'$  entstehen. Auch für das Phenyllessigsäurethioamid ist ein derartiger Verlauf der Reaction von Bernthsen, für das Thiobiuret von Brodsky nachgewiesen. Ueberhaupt zeigt gerade Rubeawasserstoff ein von dem der entsprechenden Sauerstoffverbindung, dem Oxamid, völlig abweichendes Verhalten. Während sich das Oxamid, wie Medicus<sup>1)</sup> fand, mit Benzaldehyd direct unter keinen Bedingungen vereinigt und eine Verbindung aus Oxamid und Benzaldehyd nur auf Umwegen zu erhalten ist, erfolgt die Reaction mit Rubeawasserstoff verhältnismässig leicht.

Von dem weiteren Verhalten des Körpers ist noch zu erwähnen, dass er bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt wird und auch durch Erhitzen mit Salzsäure, selbst im Einschlussrohr, nicht in seine Componenten gespalten werden kann. Eine Addition von Jodäthyl konnte nicht bewirkt werden. Bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuremischung entstehen Benzoësäure, Ammoniak und Schwefelsäure. In analoger Weise wie Benzaldehyd reagirt auch Salicylaldehyd mit Rubeawasserstoff. Man erhitzt 1 g Rubeawasserstoff mit 3 g Salicylaldehyd und versetzt dann das Reactionsproduct mit Alkohol, wodurch eine orangegelbe Masse gefällt wird, die in Natronlauge mit rother Farbe löslich ist und hieraus durch Säuren wieder gelb gefällt wird. Die Verbindung kann aus Chloroform umkristallisiert werden. Aus 1 g Rubeawasserstoff wurden  $\frac{1}{2}$  g des neuen Productes gewonnen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{12}$	$\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{10}$	
C      58.18	58.53	58.32
H      4.24	3.65	3.99

Dass der Körper die freien Hydroxylgruppen des Salicylaldehydes noch intact enthält, folgt, abgesehen von der Alkalilöslichkeit der Verbindung, auch daraus, dass es gelang, nach der Baumann'schen Methode eine Benzoylverbindung herzustellen. Die Verbindung ist blassgelb gefärbt und schmilzt bei  $156^{\circ}$ . Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{10}(\text{CO.C}_6\text{H}_5)_2$	Gefunden
11.93	11.64

Der aus Benzaldehyd und Rubeawasserstoff entstandene Körper gibt, mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.50 erwärmt, eine

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 157, 50.

citronengelbe Verbindung. Die gelbe Masse wird in Wasser gegossen und aus siedendem Anilin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 269°. Die Analyse ergab:

	Ber. für C <sub>16</sub> S <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	I.	II.	Gefunden III.	Gefunden IV.
C	49.74	—	—	49.77	50.15
H	2.59	—	—	2.69	2.75
S	16.57	16.28	—	—	—
N	14.50	—	15.14	—	—

Die Analyse zeigt also, dass die Verbindung durch Eintritt zweier Nitrogruppen in die ursprüngliche Verbindung entstanden ist. Es wurde die Oxydation des Nitrokörpers versucht, um die Stellung der Nitrogruppe, die wie erwartet wurde, in den Benzolkern eingetreten war, zu bestimmen. Beim Erhitzen des Körpers mit Chromsäure-Mischung zerfällt er in Ammoniak, Schwefelsäure und eine Nitrobenzoësäure. Dieselbe wurde aus dem Rückstande mit Ammoniak ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 238 bis 239° und ist also Paranitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt. Orthonitrobenzoësäure schmilzt bei 147°, Metanitrobenzoësäure bei 141°.

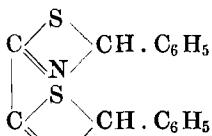
Weiter wurde versucht, den erhaltenen Nitrokörper zu reduciren. Hierzu wurden Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure, Zink und Eisessig ohne Resultat benutzt. Eine Reduction erfolgt erst bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor, hierbei tritt aber zugleich eine weitergehende Zersetzung ein. Der Versuch wurde derartig ausgeführt, dass je 2 g Substanz und rother Phosphor im zugeschmolzenen Rohr mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure 1.7 einige Stunden auf ca. 190° erhitzt wurden. Die Röhren enthielten eine Krystallmasse, die abgesaugt und in kochendem Wasser gelöst wurde. Beim Eindampfen der Lösung erhielt man einen röthlich gefärbten Krystallkuchen, der sich als das Jodhydrat einer Base erwies. Dieses Jodhydrat wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in die Benzoylverbindung übergeführt. Durch die Analyse zeigte sich, dass Amidobenzylamin vorlag:

	Gefunden	Berechnet
N	8.77	8.48 pCt.

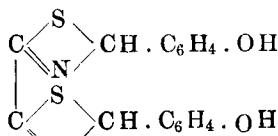
und zwar nach der vorher ermittelten Constitution des Nitrokörpers die Paraverbindung. Die Abwesenheit von Ammoniak wurde ausdrücklich festgestellt. Ausserdem zeigte sich Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und des Phosphors hatte also die Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe veranlasst und ausserdem aus dem Nitrokörper Schwefelwasserstoff

abgespalten<sup>1)</sup>. Es fragte sich nun weiterhin, wie Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf den aus Benzaldehyd und Rubeanic Wasserstoff erhaltenen Körpern wirken würden. Merkwürdiger Weise trat hierbei aber nicht, wie in Analogie mit dem Nitrokörper zu erwarten war, Benzylamin auf, vielmehr zeigte sich nur Benzoësäure.

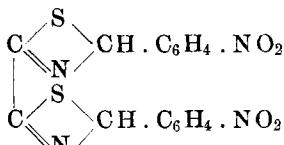
Es fragt sich nun, wie die hier beschriebenen Körper aufzufassen sind. Aus der Beständigkeit der Verbindungen gegen Säuren geht zunächst hervor, dass die beschriebenen Körper nicht mit den Reactionsproducten aus Säureamiden und Aldehyden zu vergleichen sind, die, äusserst leicht zersetzungsfähiger Natur, zum Theil schon durch Kochen mit Wasser in die Componenten zerlegt werden. Schon dieses Verhalten macht es unwahrscheinlich, dass der Aldehydrest nur mit Stickstoff verbunden ist, wobei man das Vorhandensein einer doppelten Bindung annehmen müsste. Das Verhalten der Nitroverbindung gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor zeigt ferner, dass der Stickstoff des Rubeanic Wasserstoffs besonders fest an den Rest des Benzaldehyds gebunden ist. Wenn man für die Verbindungen die Formeln  $C_{16}H_{12}N_2S_2$ ,  $C_{16}H_{12}S_2N_2O_2$ ,  $C_{16}H_{10}S_2N_4O_4$  annimmt, so wäre die wahrscheinlichste Constitution der beschriebenen Körper wohl:



Dibenzylidendifthiooxamid



Dioxodibenzylidendifthiooxamid



Dinitrodibenzylidendifthiooxamid.

Hierbei wird angenommen, dass Rubeanic Wasserstoff nicht als Dithiooxamid, sondern in seiner tautomeren Form  $\left\{ \begin{array}{c} SH \\ || \\ C \\ \backslash \quad / \\ NH \end{array} \right\}_2$  rea-

<sup>1)</sup> Während ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, legte R. Benedikt der Wiener Akademie eine Abhandlung vor, in der er nach einer Mittheilung in der Chem. Ztg. die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus schwefelhaltigen Körpern durch Jodwasserstoffsäure allgemein feststellt. Da Herr Benedikt diese Reaction vorwiegend zu analytischen Zwecken benutzt, so glaube ich die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf die vorliegenden Verbindungen, sowie auf Benzylidendifthiooxamid weiterhin studiren zu können, ohne das Arbeitsgebiet des Herrn Benedikt zu berühren.

girt. Obgleich erst kürzlich O. Wallach<sup>1)</sup> zeigte, dass Rubeanwasserstoff sich gegen Amine als wahres Thioamid verhält, scheint mir das Verhalten der Nitroverbindung gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor im vorliegenden Falle für die zweite Form des Thioamids zu sprechen. Auch die auffallende Entstehung der Benzoësäure aus dem mit Benzaldehyd erhaltenen Körper kann unter Annahme der angeführten Formeln erklärt werden, indem durch die Reduktion zunächst Benzonitril entstände, das dann weiter durch die Jodwasserstoffsäure verseift würde. Diese Verhältnisse bedürfen aber jedenfalls noch einer weiteren Untersuchung, mit der ich augenblicklich beschäftigt bin.

Von anderen Thioamiden wurde das Thiobenzamid untersucht. Dasselbe reagiert mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd, jedoch in anderer Weise wie Rubeanwasserstoff, indem ein schwefelfreier, stickstoffhaltiger Körper entsteht. Thioacetanilid reagiert dagegen nicht mit Benzaldehyd.

**178. Georg Haussknecht: Ueber das Auftreten elektrischer Erscheinungen bei der Erzeugung fester Kohlensäure.**

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um grössere Mengen fester Kohlensäure in schneller und bequemer Weise zu erzeugen, verfährt man bekanntlich in folgender Weise:

Man bindet einen Beutel von starkem Sackleinengewebe vor die Ausströmungsöffnung des Ventiles der schmiedeeisernen, cylinderförmigen Behälter, in denen die flüssige Kohlensäure seit ca. 7 Jahren von den verschiedenen Werken Deutschlands in den Handel gebracht wird. Der Kohlensäureflasche selbst giebt man eine geeignete Neigung, damit der Inhalt leicht durch das Ventil ausfliessen kann. Die flüssige Kohlensäure strömt dann unter dem Drucke von 60—80 Atm. aus, expandirt sofort und bindet dabei soviel Wärme, dass durch die hervorgerufene Temperaturerniedrigung ein Theil der Flüssigkeit zu festem, compactem Schnee erstarrt.

Verwendet man nun Beutel von ca. 1—2 Liter Inhalt, die aus bestem, starkem Segeltuch hergestellt sind, und nimmt man diese

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 354