

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 Benzonnitril 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 Amiden 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].

bisher stets saure oder alkalische Reaktionsbedingungen wählte. Dagegen liefert, wie wir fanden, die Einwirkung von Aluminium-amalgam in einem neutralen Lösungsmittel recht gute Ausbeuten.

Versuche.

1. Reduktion des Thio-benzamids zu Benzylamin.

Eine Auflösung von $\frac{1}{10}$ Mol. Thio-benzamid in der 4-fachen Menge 99-proz. Alkohol wurde mit etwa 13 g Aluminium-amalgam¹⁾ versetzt und zu dem im Rundkolben mit Rückflußkühler turbinierten Reaktionsgemisch langsam Wasser (14 ccm) zugetropft. Die Reduktion war nach etwa 3-stündigem Erhitzen auf 60–70° beendet. Zur Isolierung des entstandenen Benzylamins wurde das Reaktionsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Alkohol und die gebildete Base mit Wasserdampf abdestilliert und das salzsauer gemachte Destillat eingedunstet. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde mit konz. Kalilauge zerlegt und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Der mit Pottasche getrocknete ätherische Extrakt hinterläßt beim Eindunsten das Benzylamin, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde. Die Base zeigte den Sdp. 184.5° (F. g. i. D.) und erwies sich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten als völlig identisch mit Benzylamin, das, nach Gabriels Vorschrift²⁾ dargestellt war.

2. Reduktion von Thio-acetamid zu Äthylamin.

1 g Thio-acetamid, gelöst in 10 ccm 99-proz. Alkohol, wurde unter den beim voranstehenden Versuch beschriebenen Versuchsbedingungen mit 1 g Aluminium-amalgam und 1 ccm Wasser reduziert. Um Verluste an Base zu vermeiden, wurde das Rühren unter Quecksilberabschluß vorgenommen und der Kühler an seinem oberen Ende mit einem abwärts gebogenen Ansatzrohr versehen, das in eine mit verd. Salzsäure beschickte Vorlage mündete. In diese Vorlage wurde nach beendeter Reaktion durch Alkalizusatz und Erwärmen die gesamte Base übergetrieben. Beim Eindunsten der salzsäuren Lösung erhält man einen weißen Rückstand, der zur Abtrennung von event. vorhandenen kleinen Mengen Ammoniumchlorid mit Alkohol extrahiert wurde. Aus dem Rückstand des alkoholischen Extraktes wurde das Äthylamin in der üblichen Weise isoliert.

¹⁾ Bereitet nach der Vorschrift von Wislicenus, J. pr. [2] 54, 54 [1896].

²⁾ B. 20, 2227 [1887].