

117. V. Merz und W. Weith: Ueber Thioanilin und Thiotoluidin.

(Eingegangen am 26. April.)

Unter die Elemente, welche sich durch besondere Harmlosigkeit organischen Verbindungen gegenüber auszeichnen, soll *par excellence* der Schwefel gehören. Wir haben schon früher*) auf das Unzulängliche dieser Anschauungsweise hingewiesen, insofern zahlreiche organische Substanzen, wenn man sie mit Schwefel erhitzt, Schwefelwasserstoff entwickeln. Es muss befremden, dass ein derartiges Verhalten des so leicht zugänglichen Schwefels bisher verkannt bleiben konnte. Litterarische Nachforschungen ergaben in der That mehrfache Beobachtungen, welche auf das gleichartige Verhalten des Schwefels und der Haloide hätten führen müssen — eine Zunutzenziehung ist indessen unterblieben. Wir übergehen daher weitere Details und erwähnen bloss der Methode von Reinsch**), Schwefelwasserstoff darzustellen. Reinsch lässt in einem Gasentwicklungskolben Schwefel und Rindertalg schmelzen. Dass hierbei reichlich Schwefelwasserstoff entsteht, können wir bezeugen; auch empfehlen wir das Verfahren, um die Wechselwirkung von Schwefel und organischen Substanzen optisch (Bleilösung) und geruchsweise jedem Zweifel zu entziehen. Ausser dieser Methode hätten noch andere Wahrnehmungen das Aggressive im Schwefel darthun können. Patienten, die anhaltend *lac sulfuris* geniessen, entwickeln, wie schon lange bekannt, einen ganz fatalen Geruch — getragene Silbergegenstände laufen schwarz an.

Völlig übereinstimmend wirkt auch ingerirtes Selen und Tellur, nur macht sich hier ein noch widerwärtiger Geruch geltend. Dass Wasser einer Reaction unterzogen werde, fällt wohl ausser Betracht, die Amphide reagiren eben substitutionsweise auf Stoffe des Organismus — als zweites Product entstehen Amphidwasserstoffe. — Wir haben zunächst die Wechselwirkung zwischen Anilin und Schwefel genauer studirt.

Schwefel und Anilin entwickeln beim Erhitzen Ströme von Schwefelwasserstoff. Dieser brennt, wenn man ihn anzündet, mit continuirlicher Flamme, und zeigt bei Stössen der siedenden Flüssigkeit zolllange Feuerzungen. Auf zwei Molecüle Anilin haben wir durchschnittlich ein Atom Schwefel genommen. Das Sieden unter Rückfluss wurde mehrere Tage lang unterhalten, bis kaum noch Schwefelwasserstoff entwich. Als Rückstand blieb ein dickes Oel. — Das über-

dargestellt hat, voraus. Zu einer befriedigenden Erklärung auch der neuen Thatsachen, die die Untersuchung Kachler's schon ergeben hat, scheint noch keine der bisher über die fraglichen Verbindungen vorgetragenen Ansichten ausreichend zu sein.

Hlasiwetz.

*) Siehe O. Meister, d. Ber. II. 341.

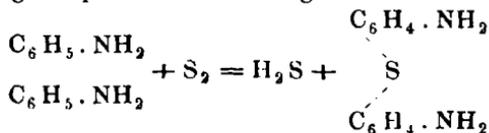
**) Journ. pr. Chem. 1838, 142.

schüssige Anilin kann theilweise durch Erhitzen im Oelbade, vollständig durch Wasserdampf entfernt werden; am besten destillirt man jedoch von vornherein mit Wasser. Was zurückbleibt, ist eine in der Hitze leichtflüssige, kalt fadenziehende und zähe Masse. Sie enthält neben indifferentem Harz eine basische Substanz. Extrahirt man mit verdünnter siedender Salzsäure, so bleibt ein Theil des Harzes, welches in der Kälte hart und spröde wird, ungelöst, ein anderer Theil löst sich mit der Base, da das Harz zwar in Wasser unlöslich ist, aber von Salzsäure, mehr noch von einer sauren Lösung der Base, gelöst wird. Dieser Umstand macht sich lästig. Die gelänfigen Methoden des chemischen Repertoirs, Schmierer abzuschaffen, wollen nicht verfangen. Wird die saure braunrothe Lösung durch Alkali stufenweise gefällt, so präcipitirt zunächst vorwiegend Harz, anderes Harz bleibt aber hartnäckig gelöst. Die späteren Niederschläge waren allerdings liquider und weniger tingirt; Versuche um krystallisirte Salze wollten dagegen nicht oder nur andeutungsweise gelingen — ein unzweideutiges Resultat ist so überhaupt kaum zu erzielen. —

Mehr empfiehlt es sich, das Salzsäureextract auf dem Wasserbade völlig auszutrocknen. Der zunächst glasartige Rückstand zerfällt schliesslich in Pulver, auf Wasserzusatz bleibt viel Harz ungelöst, um so mehr, je mehr Wasser genommen wurde. Stärkere Verdünnung veranlasst auch weitere Fällung. Wir fractionirten die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali; zunächst fällt rothbraunes Harz heraus, später jedoch ein helles und leichtbewegliches Oel, das aber meistens rasch erstarrt. Diese Substanz giebt ohne weiteres gut charakterisirte Salze; das wiederholt aus stark saurem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat ist so gut wie rein. Seine wässrige Lösung secernirt, wenn man sie mit überschüssigem Alkali schüttelt, sofort weisse krystallinische Flocken.

Die Ausbeute an Base nach diesem Verfahren ist indessen nur wenig erquicklich. Vortheilhafter wird das rohe Chlorhydrat, wie es auf dem Wasserbade zurückbleibt, nur oberflächlich durch Alkali von Harz befreit, worauf man filtrirt, Alles ausfällt, was gefällt wurde, in Aether-Weingeist löst und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure niederschlägt. Viel überschüssige Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst sehr merklich Sulfat gelöst bleibt. Der Niederschlag wird übrigens abfiltrirt, ausgewaschen, scharf abgepresst, in Aether-Weingeist zerrührt, wieder abgepresst etc. bis der anfangs rothbraune Aether-Weingeist fast farblos abläuft. Das rückständige Sulfat ist nun fast rein weiss. Man löst es in heissem, überschüssigem Wasser, lässt erkalten und übersättigt mit einem Alkali. Die Base fällt schön weiss und krystallinisch heraus — langsam in der Ruhe, rasch beim Schütteln. Behufs völliger Reinigung kann man sie als Chlorhydrat umkrystallisiren und aus diesem wieder abscheiden.

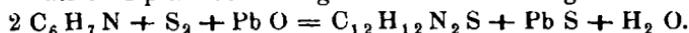
Zwei Analysen der Base ergaben im Mittel 66.48, 5.70, 12.75 und 14.90 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Diese Werthe führen zur Formel $C_{12}H_{12}N_2S$ mit 66.67, 5.56, 12.96, 14.81 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Wie obige Formel zeigt, entsteht unsere Base, indem ein Atom Schwefel je ein Atom Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin ersetzt; die Base ist hiernach Schwefel- oder Thiodianilin, kurzweg Thioanilin zu nennen. Ihrer Bildung entspricht die Gleichung:



Unbequem am geschilderten Verfahren ist der nöthige starke Ueberschuss an Anilin, wie auch das lange Kochen mit Schwefel. Wir haben daher nach Abhülfe gesucht.

Zunächst bestätigte ein Versuch die Vermuthung, dass auf 180° erhitztes Thioanilin durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff, wenn auch nur sehr langsam, zersetzt wird; hierbei entsteht regressiv Anilin und jedenfalls, wenigstens zunächst, auch Schwefel. Man kann nun Regressivbildungen zuvorkommen, wenn man die Reactionsprodukte sofort trennt — eventuell durch weitere Reactionen unschädlich macht. In unserem Fall musste der Zusatz eines Metalloxyds, etwa von Bleiglätte, helfen — aller bei der Anilinschwefelung entstandene Schwefelwasserstoff wird derart, unter Bildung von Schwefelblei, sofort verschwinden. Hierzu kommt noch, dass die Umsetzung von Bleioxyd und Schwefelwasserstoff viel Wärme*) liefert, dass gerade solche Reactionen massgebend sind und häufig zur sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft beitragen — auch diese Momente mussten eine Beschleunigung der Anilinschwefelung durch Bleioxyd in hohem Grade wahrscheinlich machen.

In der That veranlasste Bleiglätte eine viel raschere Schwefelung des Anilins, die Masse schwärzt sich schon gegen $120-130^{\circ}$, es entsteht Schwefelmetall, Thioanilin, daneben Harz, und es entweichen reichliche Wasserdämpfe. Offenbar gilt hier die Gleichung:



Man nimmt auf ein Molecül Schwefel etwa zwei Molecüle Anilin und erhitzt auf $150-160^{\circ}$ am besten im Oelbad; der Schwefel löst sich auf, in diese Lösung wird nun, unter jeweiligem heftigen Schütteln Bleiglätte bis zum Ueberschuss eingetragen. Jede Portion veranlasst

*) Auf Grundlage der calorischen Molecüle berechnen sich 2700 Calorien:

$$\begin{array}{rcc} H_2O & PbS & H_2S & PbO \\ (68924 + 19112) & - & (5482 + 55380) & = 27174 \text{ Calorien.} \\ \hline 88036 & & 60862 & \end{array}$$

ein starkes Sieden und Schäumen, indem massenhafter Wasserdampf austritt. Bei raschem Einwerfen der Bleiglätte überläuft der Kolbeninhalt. Unterbleibt schliesslich das Schäumen, so ist auch genug Bleiglätte zugesetzt worden. Man erhitzt nun noch eine Zeit lang, lässt erkalten, zerdrückt die schwarze, durch zusammengebackenes Schwefelblei partiell cohärente, übrigens schmierige Masse und erschöpft sie mit siedendem Alkohol. Der Weingeist wird abdestillirt und allenfalls rückständiges Anilin mit Wasser weggekocht, worauf man mit dem dunkeln harzigen Residuum, unter Fractionirung und Darstellung von Sulfat, genau so verfährt, wie bei der direkten Schwefelung angeführt worden ist.

Die Methode mit Bleioxyd hat den Vorzug grösserer Expeditivität, auch hängen sich die hier gebildeten Harze weniger an's Thioanilin, wie diejenigen des directen Verfahrens. Mehrfach wurde nach kurzem Fractioniren fast sofort feste Thiobase erhalten.

Die Base war übrigens durchaus identisch mit der zuvor erwähnten.

Eine Verbrennung ergab 66.45 und 5.72 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; das Mittel zweier Schwefelbestimmungen 15.03 pCt. Ber. siehe oben.

Das Thioanilin löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt es, unter zuvoriger milchiger Trübung, in weissen, atlasglänzenden, dünnen, aber zolllangen Nadeln. Gleiche Krystalle geben auch verdünnte Salzlösungen, wenn man sie mit Alkali übersättigt und ruhig stehen lässt; wird geschüttelt, so präcipitiren fast augenblicklich schön weisse, krystallinische Flocken. Mehr wie in reinem Wasser löst sich die Thiobase in den eigenen Salzlösungen; sie krystallisirt daraus in benzoësäureähnlichen Nadeln oder auch in förmlichen Blättern. Von heissem Benzol wird das Thioanilin reichlich aufgenommen, beim Erkalten jedoch grossentheils in centralen oder gekreuzten breiten Nadeln abgesetzt. Es ist geruchlos, schmeckt etwas brennend, reagirt neutral, schmilzt unter Wasser schon unter 100° zu einem farblosen Oel, sonst, wie variirte und sorgfältige Bestimmungen ergaben, erst bei 105° . — Stark erhitztes Thioanilin erstarrt glasartig, andernfalls längsstrahlig, krystallinisch. Wird bis zur Destillation erhitzt, so entweichen kratzende Dämpfe, später hauptsächlich Anilin und Schwefelwasserstoff, während viel Kohle zurückbleibt.

Das Thioanilin verhält sich wie ein Diamin, es fixirt für gewöhnlich 2 Aeq. Säure, ohne sie jedoch zu neutralisiren. Die Salze krystallisiren durchweg ausgezeichnet.

Thioanilinchlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl + 2H_2O$. Gefunden für bei 120° getrocknetes Salz. 49,40, 5,36, 11,16 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, berechnet 49,83, 4,84 und

11,07 pCt. Mittel zweier Salzsäurebestimmungen 25,03 statt 25,26 pCt. Frisch krystallisiertes Salz enthält an 2 Mol. Krystallwasser. verwittert jedoch partiell sehr leicht, daher auch die Wasserbestimmungen von 1—2 Mol. schwankten. Von Aether, Weingeist und kalter conc. Salzsäure wird das Chlorhydrat kaum gelöst, dagegen sehr leicht von reinem Wasser. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man es in farblosen, langen Prismen, welche lebhaft glänzen und meist kuglich gruppiert sind. Schwach saure Lösungen hinterlassen über Schwefelsäure das Chlorhydrat in breiten, oft zolllangen und stark atlasglänzenden Nadeln. Ueber 200° erhitztes Salz verliert sich in Ströme von Salzsäure und reichlich sublimirtes Anilinchlorhydrat, während schwarzgrünes, schwefelreiches Harz zurückbleibt.

Thioanilinplatinchlorid, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ wird aus concentrirten Lösungen des Chlorhydrats durch Platinchlorid als gelbe, blätterig krystallinische Fällung erhalten. Verdünnte Lösungen bleiben zunächst klar, werden jedoch allmählig trübe und secerniren dunkle, platinreiche Flocken — rasch und massenhaft beim Erhitzen.

Das feuchte Platinsalz ist leicht veränderlich, das trockene beständiger und verträgt sogar 100°. Gefundenes Platin 30,60 und 30,74 pCt., ber. 31,47 pCt. Das Metalldeficit scheint an einer Depression durch Sauerstoffaufnahme zu liegen.

Thioanilinsulfat, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Gefunden im scharf getrockneten Salz 31,41 und 31,20 pCt. Schwefelsäure, ber. 31,21 pCt. Lufttrockenes Salz verlor 5,63 pCt. Wasser, br. 5,42 pCt. Das Sulfat löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem oder schwefelsäurehaltigem Wasser, fast gar nicht in Alkohol oder Aether. Aus heissem, reinem, oder besser schwefelsaurem Wasser krystallisirt das Sulfat in farblosen, spießigen Nadeln oder auch kurzen, central stehenden Prismen; häufig entsteht vorerst ein Gewebe weisser, haarfeiner Nadeln, die jedoch nach und nach in die erwähnten Krystalle umschlagen.

Thioanilinoxalat, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot H_2C_2O_4$. Anhydrisches Salz. Gefunden: Oxalsäure 29,2 pCt., ber. 29,41 pCt. — Bildet feine, farblose, auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Nadeln. —

Basische Salze. Unter noch nicht genau festgestellten Umständen bildet das Thioanilin auch einsäurige Salze. So war paradoxer Weise die Zusammensetzung eines breitnadelig krystallisirten Chlorhydrats, welches wir aus scharf saurer Lösung erhalten und rasch reingewaschen hatten, genau diejenige des Monochlorhydrates $C_{12}H_{12}N_2S \cdot HCl + 2H_2O$, gefunden im lufttrockenen Salz 12,65 und 12,53 pCt. Wasser, ber. 12,58 pCt. — Salzsäuregehalt der scharf getrockneten Verbindung 14,15 und 14,19 pCt., ber. 14,45 pCt. Von kaltem, reinem Wasser wurde das Chlorhydrat kaum gelöst, leicht dagegen von saurem Wasser; siedendes Wasser veranlasste eine Spal-

tung in Basis und das normale Chlorhydrat. Versuche um Wiedergewinnung der basischen Verbindung blieben erfolglos. — Ausnahmsweise und nur ein einziges Mal haben wir auch ein basisches Thioanilinsulfat erhalten. Es wurde bei partieller Zersetzung der neutralen Verbindung durch Alkali als blättrige Fällung gewonnen. Formel $2(C_{12}H_{12}N_2S)H_2SO_4 + H_2O$.

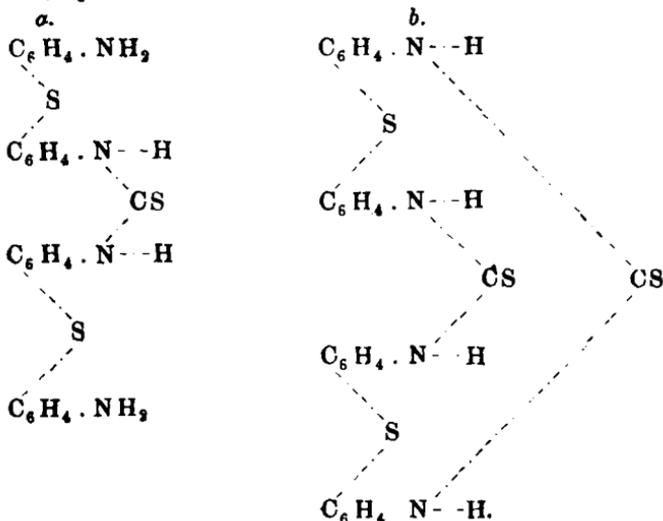
Das lufttrockene Salz verlor bei 120° 3,21 pCt. Wasser, bei 3,27 pCt.; Schwefelsäuregehalt der trockenen Verbindung 18,26 pCt., bei 18,49 pCt. Durch siedendes Wasser zerfiel das basische Salz in Base und neutrales Sulfat.

Die Salze des Thioanilins reagieren durchweg sauer; auch stark verdünnte Lösungen tingiren Fichtenholz schön orangefarben. Chlorwasser färbt die Lösungen zunächst bräunlichroth, worauf — rasch beim Schütteln — dunkelbraune, bei stark überschüssigem Chlor aber ferridhydratfarbene Flocken ausfallen. Kaliumchromat fällt violette Flocken, die Weingeist violett löst. Eisenchlorid veranlasst, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung, dieselben Farbenerscheinungen erfolgen, wenn man mit nur wenig Kaliumchlorat und Salzsäure erhitzt, ein Ueberschuss an beiden Reagentien provocirt rostfarbene Flocken, wie das freie Chlor. — Das Thioanilin verträgt auch siedende concentrirte Schwefelsäure ohne zu verkohlen, es wird von der erhitzten Säure zunächst farblos gelöst, dann färbt sich die Lösung tief blau, schliesslich violett. Wird nun, oder besser bei der Blaufärbung, in Wasser gegossen, so entsteht eine prachtvoll rothe Lösung. — Die hier angeführten, insgesamt recht empfindlichen Reactionen erlauben das Thioanilin*) mit grosser Leichtigkeit nachzuweisen. Das Thioanilin ist, wie die haloidirten Aniline, eine sehr beständige Verbindung. Von concentrirter Salzsäure wird es bei 200° noch gar nicht, bei 250° langsam und selbst gegen 300° nicht rasch zersetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf letztere Temperatur war noch viel Base unverändert. Die Zersetzung liefert, ohne dass merklich Schwefelwasserstoff auftritt, viel Anilin und ein dunkelgrünes schwefelreiches Harz; von diesem bleibt Einiges smaragdfarben gelöst, die Hauptmasse fällt krustenförmig heraus. Eine Schwefelbestimmung ergab 34,59 pCt. Schwefel. Hiernach erfolgt zugleich eine

*) Wir haben die Möglichkeit isomerer Thioaniline nicht außer Acht gelassen, sind indessen auf kein ausreichend genügendes Indirium gestossen. Immerhin müssen wir anführen, dass die rothe, aus Aether-Weingeist durch Schwefelsäure gefällte Thioverbindung ein im Wasser unlösliches Sulfat enthält. Die Base aus diesem Sulfat war nicht krystallisirt zu erhalten, gab indessen genau die sämtlichen, so sehr charakteristischen Reactionen des Thioanilins. Das Chlorhydrat hatte den theoretisch geforderten Salzsäuregehalt. Gef. 25,04 und 25,03 pCt. Salzsäure, bei 25,26 pCt. Merkwürdig bleibt indessen, dass Salzlösungen dieser Base stets durch Schwefelsäure gefällt wurden. Der Niederschlag hatte annähernd die Zusammensetzung des basischen Thioanilinsulfats. Hiernach scheinen weitere Versuche angezeigt zu sein.

Schwefelwasserstoff, allmählig fallen leicht gelbliche Flocken heraus. Die Abscheidung hält mehrere Tage an. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Weingeist und Aether gewaschen, dann mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um Schwefel, der aus Schwefelwasserstoff entstanden sein konnte, wegzunehmen.

Wie schon das Reinigungsverfahren zeigt, ist das Thioanilin-Schwefelkohlenstoffproduct in den geläufigen Lösungsmitteln nicht oder doch kaum löslich. Die Analyse dieses Körpers gab 61,63, 4,41, 21,5 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; ein zweites Präparat enthielt 22,83 pCt Schwefel. Die Formel a) verlangt 63,29, 4,64, 20,25 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; die Formel b) 60,47, 3,88 und 24,8 pCt.



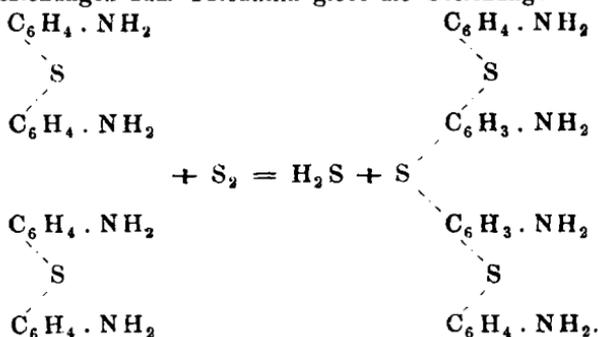
Hiernach ist das Thioanilin-Schwefelkohlenstoffproduct ein variirendes Gemisch zweier Sulfocarbinverbindungen. Die Mischung ist mikrokrySTALLINISCH, sie schmilzt unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Concentrirte siedende Salzsäure wirkt ziemlich langsam ein, wobei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Thioanilin entstehen. Ein senfölarbiges Product wurde nicht beobachtet — muss also wenig beständig sein.

Harzproducte der Anilinschwefelung. — Wir haben früher erwähnt, dass die direkte Anilinschwefelung nebenbei reichliche Harzbildungen mit sich bringt. Es schien Interesse zu haben, deren Schwefelgehalt kennen zu lernen, um über die Maximalschwefelung bei überschüssigem Anilin eine Vorstellung zu erhalten. Die rückständigen Harze (siehe beim Thioanilin) wurden, um allenfalls noch adhärirende Base zu entfernen, anhaltend mit salzsaurem Wasser ausgekocht. Das Harz bildete nun eine schwarzgrünliche, harte, spröde,

heiss jedoch pechige und fadenziehende Masse, welche in concentrirter Salzsäure nicht unlöslich war. Um die geringe Basicität scheidungsweise zu verwerthen, digerirten wir das Harz mit warmer concentrirter Salzsäure, das dunkle Harzextract wurde in Wasser gegossen, was eine reichliche Fällung veranlasste, die durch überschüssiges Ammoniak noch grösser wurde. —

Das ausgeschiedene abgewaschene, bei 120° getrocknete Harz enthielt 20,87 pCt. Schwefel. Es entspricht dies genau dem Schwefelgehalt eines einfach geschwefelten Thioanilins. Verlangt 20,78 pCt. Schwefel. Da die Uebereinstimmung eine bloss zufällige sein konnte, wurde das analysirte Harz wiederum wie früher mit concentrirter Salzsäure behandelt, dann der Schwefelgehalt im ungelösten, wie im gelöst gewesenen Theile bestimmt. Er hatte sich nicht verändert. Gefunden 20,54 und 20,82 pCt. Schwefel. — Merkwürdigerweise war auch das bei der ersten Salzsäureextraction ungelöst gebliebene Harz nicht höher geschwefelt. Wir haben es aus alkoholischer Lösung in zwei Portionen abgeschieden. Der Schwefelgehalt wurde wieder zu 20,51 und 20,60 pCt. gefunden. — Derselbe Schwefelgehalt, 20,80 pCt. bewährte sich für die Harzzugabe bei einer andern Darstellung von Thioanilin. Auch die Elementaranalysen zweier Harzfraktionen führten zur Formel eines einfach geschwefelten Thioanilins. Gefunden 62, 44 und 4,72, dann 62, 56 und 4,80 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; berechnet 62, 34 und 4,67 pCt.

Hiernach ist das Harz wohl zweifellos ein chemisches Individuum. Seine Beziehungen zum Thioanilin giebt die Gleichung:



Das aus concentrirter Salzsäure wiederholt fractionirte Harz bildet helle Flocken, schmilzt gegen 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer honiggelben Masse. Concentrirte erhitzte Schwefelsäure löst das Harz zunächst fast farblos, wird dann chromoxydgrün, endlich bräunlichviolett. Eingiessen in Wasser brachte hier in keinem Stadium eine beachtenswerthe Farbenerscheinung.

Unter Zuzug von Bleiglätte geschwefeltes Harz enthielt an 35,7 pCt. Schwefel; aus diesem mit Salzsäure gezogenes Educt an 25 pCt. Doch

ist zu berücksichtigen, dass der Anilinüberschuss bei der Darstellung fast Null war.

Die vorerwähnten Analysen zeigen, dass bei stark überschüssigem Anilin und directer Schwefelung auf 1 Molecül Base maximal $1\frac{1}{2}$ Aequivalente Schwefel fixirt werden. Wie weit die Substitution im Anilin bei überschüssigem Schwefel gehen kann, werden wir gelegentlich noch ermitteln.

Thiitoluidin. — Wie das Anilin entwickelt auch das Toluidin, wenn man es mit Schwefel erhitzt, reichlich Schwefelwasserstoff. Wir haben uns indessen auf das Bleioxydverfahren beschränkt.

Da die Schwefelung hier noch leichter erfolgt, wie beim Anilin, wurde nicht über 140° erhitzt, im Uebrigen verfuhr man wie früher. Neben dem Thiitoluidin entstehen schwefelreiche Harze. Sie bleiben grossentheils ungelöst, wenn man das trockene rohe Chlorhydrat im Wasser aufnimmt; ihre Abscheidung wird durch partielle Fällung vervollständigt. Ist dieses geschehen, so giebt überschüssiges Alkali ein reichliches Präcipitat von gelblicher, sofort fester Thiobase. Diese wird als salzsaures Salz mehrfach aus stark saurer Lösung umkrystallisirt, wieder abgeschieden und aus Weingeist reinkrystallisirt. Gefunden im Mittel zweier Bestimmungen 68,79, 6,74, 13,47 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, die Formel $C_{14}H_{16}N_2S$ verlangt: 68,85, 6,56 und 13,11 pCt. Das Thiitoluidin löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Weingeist; in Wasser, auch in heissem, dagegen nur wenig. Aus Weingeist krystallisirt die Thiobase in grossen farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, mehr benzoë-säureartig aus den eigenen Salzlösungen. In diesen löst sie sich weit leichter als in reinem Wasser. Das Thiitoluidin ist geruch- und geschmacklos, reagirt neutral und schmilzt, wie übereinstimmende Versuche ergaben, bei $103,5-103^{\circ}$. Stark erhitzte Base entwickelt kratzende Dämpfe und zersetzt sich ähnlich wie Thioanilin.

Das Thiitoluidin bildet zweisäurige Salze, welche gut krystallisiren, indessen schon durch viel Wasser zersetzt werden. Sie reagieren hier nach stark sauer.

Thiitoluidinchlorhydrat. $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$. — Anhydri-sches Salz; Mittel zweier Bestimmungen 22,68 und 10,25 pCt. Salzsäure und Schwefel, berechnet 23,03 und 10,09 pCt. — Wird aus salzsaurem Wasser in langen farblosen und schön glänzenden Prismen erhalten. Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen feine gelbe Nadeln der Doppelverbindung $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl + PtCl_4$. Gefunden im bei 100° getrockneten Salz 29,65 pCt. Platin, berechnet 30,13 pCt. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats verhalten sich gegen Platinchlorid wie die entsprechende Anilinverbindung.

Thiitoluidinsulfat. $C_{14}H_{16}N_2S \cdot H_2SO_4$. — Gefunden 28,96 und 28,77 pCt. Schwefelsäure, berechnet 28,66 pCt. Präcipitirt

aus alkoholischen Lösungen der Base als blendend weisser anhydri-
scher Niederschlag. Wird durch kochendes Wasser unter Abscheidung
von Base grossentheils zersetzt, krystallisirt dagegen aus schwefel-
säurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, die zwei
Molecüle Krystallwasser enthalten. Gefunden 9,39, berechnet 9,52
pCt. Wasser. Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst das Thiotoluidin
zunächst fast farblos, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. Saure
Lösungen der Base werden durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (wie
Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat und Salzsäure u. s. w.)
zuerst gelb, dann braunroth, hierauf himbeerroth tingirt, endlich fallen
dunkle Flocken heraus. Durch Chlorwasser entsteht schon in der
Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Noch mögen hier einige, wenn auch wenig erspriessliche Ver-
suche, Benzol zu schwefeln, angeführt werden.

Wird Benzol durch siedenden Schwefel gejagt, so macht sich
Schwefelwasserstoff bemerkbar; das Destillat enthält ein Oel, welches
wie Mercaptan riecht, indessen in nicht genügender Menge erhalten
wurde. Aehnliche Widerwärtigkeiten brachte auch die Bleioxyd-
Schwefelreaction; energischer, also wie die Pentahaloïdverbindungen,
reagirt Fünffach-Schwefelphosphor. Die Mischung liefert schon am
Rückflusskühler reichlich Schwefelwasserstoff; das Reactionsproduct
ist jedoch nicht destillirbar und, wie es scheint, stets phosphorhaltig
(Phenylthiophosphat?) Rothglühender Spiessglanz wird bekanntlich
durch Wasserstoff leicht reducirt. Auch Benzol giebt c. p. stromweise
Schwefelwasserstoff; ausser wenig stinkendem Oel war indessen nur
ein naphthalinähnlicher, leicht mit Wasserdämpfen flüchtiger und küm-
melartig riechender Körper entstanden. Dies sind die Eigenschaften
des Diphenyls, welches bei hohen Hitzegraden, wie bekannt, direct
aus Benzol entsteht. Unsere sorgfältig gereinigte und zweimal mit
Wasserdämpfen übertriebene Substanz schmolz schon bei 65°, für
Diphenyl werden 70,5° angegeben. Eine Elementaranalyse beseitigte
indessen jeden Zweifel. Gefunden 93,30 und 6,48 pCt. Kohlenstoff,
Wasserstoff, berechnet für Diphenyl 93,50 und 6,50 pCt. Das Schwefel-
antimon scheint im Wesentlichen nur die Diphenylwandlung des Ben-
zols zu beschleunigen.

Zum Schluss wollen wir noch hervorheben, dass das Thioanilin
und Thiotoluidin den ersten sicher constatirten Fall einer directen
Schwefelung organischer Substanzen bilden. Wie der Schwefel wer-
den sich auch wahrscheinlich Selen und Tellur in organische Verbind-
ungen einführen lassen. Die Analogie mit der Halogengruppe wäre
dann eine vollständige.

Noch haben wir der angenehmen Pflicht zu genügen, Herrn
A. Mylius, von der rühmlichst bekannten Firma J. R. Geigy in

Basel, unsern besten Dank auszusprechen, für die Liberalität, womit er uns unbeschränkte Quanta chemisch reiner Benzolderivate zur Verfügung stellte.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 25. April 1871.

118. C. Schorlemmer: Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe.

(Eingegangen am 23. April.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über diese Kohlenwasserstoffe habe ich die folgenden dargestellt und näher untersucht; dieselben sind alle normale, d. h. die Kohlenstoffatome sind in einer einfachen Kette aneinandergereiht.

	Aus Steinöl Siedepunkte.	Aus den Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ Siedepunkte.	S. g. Alkoholradicale Siedepunkte.	Aus Mannit Siedepunkt.
$C_3 H_{12}$	37— 39°	—	—	—
$C_6 H_{14}$	69— 70°	69,5°	Dipropyl 69— 71°	71,5°
$C_7 H_{16}$	98— 99°	100,5°	—	—
				Aus Methyl- hexylcarbinol.
$C_8 H_{18}$	123—124°	124°	Dibutyl 123—125°	124°

Dass dieselben wirklich die ihnen zugeschriebene Constitution haben, ergibt sich theils aus ihrer Bildungsweise; Dipropyl erhielt ich aus normalem Propyljodid und Dibutyl aus normalem Butyljodid. Bei den übrigen wurde dieselbe dadurch ermittelt, dass sie in Alkohole verwandelt und deren Oxydationsproducte untersucht wurden; so lässt sich z. B. der Hexylwasserstoff aus Steinöl sowohl als der aus Mannit leicht in secundären Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol überführen, welcher bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure liefert.

In einer Mittheilung in den Ann. Chem. Pharm. 147, S. 219 habe ich die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution dieser Kohlenwasserstoffe besprochen. Ich habe damals den Kohlenwasserstoff $C_8 H_{18}$ aus Methylhexylcarbinol nicht zu den normalen gezählt, derselbe ist aber identisch mit Dibutyl, mit dem auch der von Zinke aus dem primären Octylalkohol erhaltene Kohlenwasserstoff identisch ist. Zinke hat auch Dioctyl dargestellt, welches folglich auch dieser Gruppe angehört, und es scheint mir wahrscheinlich, dass das von Brazier und Gosleth durch Electrolyse der Oenanthylsäure erhaltene Dihexyl ebenfalls hierher gehört. Wir kennen also jetzt die folgenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$: