

Die Bildung der Buttersäure ist wahrscheinlich ein secundärer Vorgang, denn durch Erhitzen von Milchsäure mit kaustischen Alkalien wird Buttersäure erhalten<sup>1)</sup>. Ueber die näheren Bedingungen, unter welchen die verschiedenen oben erwähnten Produkte aus dem Glycerin entstehen, müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben, welche ich auch auf andere mehratomige Alkohole auszudehnen beabsichtige.

Strassburg i. E., 24. Mai 1878.

**294. E. B. Schmidt: Einwirkung der Halogenschwefel-Verbindungen auf Anilin; von Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol.**  
(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Anknüpfend an eine frühere, kurze Notiz in diesen Berichten (IX, 1050) über die Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin, erlaube ich mir, die Resultate der Versuche mitzuthemen, welche ich, veranlasst durch die Herren Merz und Weith, in der Hoffnung angestellt habe, ein bequemes Verfahren der Darstellung einfach geschwefelter Basen der aromatischen Reihe ausfindig zu machen, und daran die Ergebnisse einiger, in Beziehung dazu stehender Versuche anzuschliessen.

Wie die vorläufige Mittheilung anzeigte, beabsichtigte ich zu dem angestrebten Verfahren die Halogensulfide zu verwenden. Ich lasse also deren Reactionsverhältnisse ihrer Hauptsache nach hier zunächst folgen.

#### Jodschwefel und Anilin.

Bei der Behandlung von Anilin mit Jodschwefel im Oelbade bei 160—170° hatte sich, wie schon früher erwähnt worden, zum Theil ein einfach geschwefelter Körper gebildet, der in seinem Schmelzpunkt 105—106° und allen sonstigen Eigenschaften mit dem bekannten Thioanilin übereinstimmte. Allein die Ausbeute an diesem Körper war nur sehr gering, indem nebenbei beträchtliche Mengen dunkler, harziger Substanzen entstanden waren, deren Bildung einer tiefer greifenden Schweflung zuzuschreiben ist. Wenigstens sprach die Analyse eines noch nicht genügend reinen Sulfats für das Vorhandensein eines zweifachgeschwefelten Anilins.

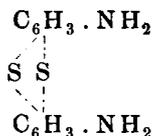
#### Bromschwefel und Anilin.

Anstatt des auf das Anilin zu träge einwirkenden Jodschwefels habe ich dann Bromsulfid angewandt. Dieses reagirt mit Anilin selbst bei guter Abkühlung sehr heftig, doch lässt sich ein ruhiger Verlauf der Reaction durch starke Verdünnung mit Benzol herbeiführen.

<sup>1)</sup> Hoppe Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie 2, 14.

Selbst unter diesen Umständen aber entstanden auch bei Ueberschuss von Anilin in weitaus vorwiegender Menge höher geschwefelte, harzartige Verbindungen, die im Benzol gelöst und nach dem Abdestilliren desselben zurückblieben.

Aus diesen Harzen konnte durch Extrahiren mit heisser, concentrirter Salzsäure und Wiederabscheiden durch viel Wasser, dann durch Ammoniak eine zweifachgeschwefelte Base, Dithioanilin, isolirt werden, welches wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



Zwei Schwefelbestimmungen ergaben die scharf dazu stimmenden Zahlen von 26.13 und 25.91 pCt. S.; für obige Formel berechnen sich 26.2 pCt. S. Die weniger genauen Zahlenwerthe der Verbrennung erklären sich aus der Schwierigkeit der vollkommenen Reinigung eines solchen harzigen, nicht krystallisirten Körpers.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	59.69	59.55	58.54
Wasserstoff	5.38	4.84	4.07

Ausserdem war auch hier Monothiobase entstanden, jedoch nur in sehr geringem Betrage. Dieselbe wurde aus dem reichlichen Niederschlage der anfänglich entstandenen bromwasserstoffsäuren Salze durch Natronlauge abgeschieden und nach dem Verjagen vielen überschüssigen Anilins und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in sehr schönen, langen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 105 bis 106° schmolzen und durchaus alle übrigen Eigenschaften und das Verhalten des Thioanilins zeigten, also mit diesem identisch sind.

Zu bemerken ist hier noch, dass weder eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Anfang, noch die Abscheidung von Schwefel beobachtet wurde.

Zur Ergänzung habe ich dann den Chlorschwefel zu meinen Versuchen herangezogen.

### Chlorschwefel und Anilin.

Entgegen den Untersuchungen von Claus und Krall<sup>1)</sup> und neuerdings von Roorda Smit<sup>2)</sup>, habe ich als Verdünnungsmittel auch hier Benzol, dann auch benzolhaltiges Ligroïn verwendet und so die Heftigkeit der Reaction leicht mässigen können bei Anwendung einer wenigstens 20fachen Gesamtverdünnung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 99.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst VIII, 1445.

Auch hier lieferte die Reactionsmasse, wie vorher behandelt, nur eine unerhebliche Quantität krystallisirter Schwefelbase in der bekannten Krystallform; dieselbe war theils in chlorwasserstoffsaurer Verbindung in dem anfänglichen Niederschlage, theils frei in der Ligoïnlösung enthalten und wurde daraus durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser gewonnen.

Die durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigte Base schmolz bei 108—109° zu Folge mehrfacher, sorgfältiger Bestimmungen. Jedoch konnte ich ausser der damit angezeigten, geringen Schmelzpunktdifferenz keine wesentliche Verschiedenheit vom Thioanilin in Eigenschaften und Verhalten bemerken.

Ausserdem waren hier ebenfalls Harzprodukte reichlich entstanden. Dieselben schieden sich zum Theil beim Ausscheiden der Ligoïnflüssigkeit mit salzsaurem Wasser als grauweisse Emulsion ab, nahmen aber schon bei gelindem Erwärmen ihre harzartige, dunkle Beschaffenheit wieder an. Sie bestanden wahrscheinlich auch hier zum grossen Theile aus Dithioanilin.

#### Acetanilid und Chlorschwefel.

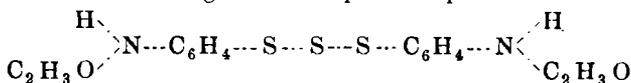
Dem Uebelstande der weitergehenden Schwefelung habe ich endlich noch dadurch abzuhelpen gesucht, dass ich an Stelle des Anilins das Acetylderivat desselben, welches ja durch den Gehalt der Acetylgruppe nicht mehr basischen Charakter besitzt, der Einwirkung des Chlorschwefels aussetzte.

Schwefelchlorür wirkt auf Acetanilid erst beim Erhitzen auf 100° ein. Es entweicht unter Aufblähen und dunkelbraunrother Färbung der Masse viel Salzsäure und Spuren von Essigsäure, jedoch gar kein Schwefelwasserstoff; schliesslich ist das Ganze zu einer harten, spröden, cohärenten Masse geworden. Aus dieser gelang es mir, auf directem Wege nur durch geeignete Behandlung mit Eisessig zwei näher bestimmbare Körper zu erhalten, von denen der eine — in Eisessig schwerer löslich und aus verhältnissmässig viel dieses Lösungsmittels noch in der Wärme ausfallend — eine dreifachgeschwefelte Acetylverbindung war, ich nenne sie Trithioacetanilid; der andere, in demselben Solvens leichter lösliche Körper, welcher gewöhnlich erst nach längerer Zeit, oft erst nach Wasserzusatz auskrystallisirte, enthielt nur zwei Schwefelatome, ich bezeichne ihn mit Dithioacetanilid.

Die Analyse der ersteren Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_3$
Kohlenstoff	52.67	52.75
Wasserstoff	4.66	4.40
Mittel zweier Schwefelbestimmungen		Berechnet
Schwefel	26.37	26.37

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht also der Formel:



Das Trithioacetanilid krystallisirt aus Eisessig in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich mit der Zeit gelblich färben. Es schmilzt bei 213—214.5°. Unter den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es nur von Alkohol allein gelöst und zwar in der Wärme leichter und hinterbleibt daraus bei langsamem Verdunsten an der Luft in sternförmig gruppirten, kurzen Kryställchen.

Durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird diese Verbindung, wie das Acetanilid, in Essigsäure und die entsprechende Schwefelbase zerlegt. Letztere scheint, nach einer kleinen Probe zu urtheilen, nur als Harz zu existiren und wurde daher nicht näher untersucht.

Die zweite Verbindung, die in Eisessig leichter lösliche, wurde zunächst durch ihre Schwefelbestimmung und dann durch die weitere Untersuchung als Dithioacetanilid festgestellt, von der Zusammensetzung  $[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{S}_2$ :

	Gefunden	Berechnet
S	19.26 pCt.	19.28 pCt.

Das Dithioacetanilid krystallisirt aus Eisessig in undeutlichen, grauweißen Blättchen, unter günstigen Umständen manchmal auch in grosskuglig und strahlig angeordneten Aggregaten von eigenthümlichem Aussehen. Es löst sich auch in Alkohol, namentlich in heissem und scheidet sich daraus bei freiwilligem Verdunsten an der Luft in scharfspitzigen, glänzenden Nadeln ab. In anderen Lösungsmitteln ist es gar nicht oder sehr wenig löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 215—217°.

Durch Säuren wird das Dithioacetanilid in Essigsäure und Dithioanilin zerlegt. Letzteres scheint dabei nur mit Schwefelsäure ein einigermassen beständiges und charakterisirendes Salz zu liefern.

Das schwefelsaure Dithioanilin wurde durch Erhitzen der rohen Acetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem, stark schwefelsäurehaltigem Wasser gereinigt und bildete so entweder ein Gewebe ganz feiner, meist strahlig angeordneter Nadelchen oder weniger deutliche, concentrisch oder warzig gruppirte, voluminöse Massen, die im frischen Zustande schön weiss waren, sich jedoch, an der Luft getrocknet, allmählig röthlich färbten.

Dieses Sulfat enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches es grossentheils schon beim Trocknen im Exsiccator, sicher und vollständig bei 110—120° verliert. Im lufttrocknen Salz fand ich

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	9.49 9.47 pCt.	9.42 pCt.

Scharf getrocknete Substanz ergab:

		Berechnet
Schwefelsäure	28.62 pCt.	28.32 pCt.

Das Dithioanilinsulfat entspricht also der Formel



Ein Versuch, in gleicher Weise das salzsaure Dithioanilin darzustellen, scheiterte an der grossen Veränderlichkeit dieses Salzes selbst schon beim blossen Liegen an der Luft.

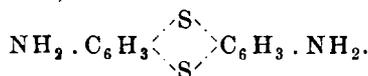
Dagegen ist die freie, zweifach geschwefelte Basis selbst eine beständigere, gut characterisirte Verbindung. Sie lässt sich aus der wässerigen Lösung ihrer Salze leicht mittelst Alkali abscheiden, am besten aus heisser Lösung und setzt sich daraus unter vorübergehender, milchiger Trübung der Flüssigkeit erst nach längerem Stehen in Krystallen ab. Diese wurden aus sehr viel heissem Wasser, zuletzt aus viel Ligroïn umkrystallisirt und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet f. $C_{12}H_{12}N_2S_2$
Kohlenstoff	57.99 pCt.	58.06 pCt.
Wasserstoff	5.68 -	4.84 -
Schwefel	25.81 -	25.81 -

Das Pseudodithioanilin (wie ich den Körper aus unten angedeuteten Gründen nennen will) krystallisirt aus grossen Mengen heissen Wassers in schönen, bisweilen zolllangen, glasglänzenden und grünlich gefärbten, dünnen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 78—79°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schon in kaltem und noch leichter in Aether und Chloroform. Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff nehmen in der Kälte sehr wenig davon auf, mehr in der Siedehitze und hinterlassen es, noch warm, in hübschen, feinen Nadeln. Seine Reindarstellung wird durch die grossen Quantitäten Flüssigkeit, mit denen man operiren muss, ungemein erschwert; zudem ist die Ausbeute eine unbedeutende.

Ich glaube nun annehmen zu müssen, dass der hier vorliegende, krystallisirte Körper nicht identisch ist mit dem durch Einwirkung von Bromschwefel auf Anilin entstandenen, zweifach geschwefelten Anilin, welches ich nur als Harz erhalten hatte. Für diesen Unterschied spricht namentlich die verschiedene Löslichkeit in Salzsäure und daher ungleiche Basicität. Dies veranlasst mich, dem hier gefundenen, krystallisirten Körper mit stärker ausgesprochenen basischen Eigenschaften die Formel zuzuschreiben:

Pseudodithioanilin  $NH_2 \cdot C_6H_4 \text{---} S \text{---} S \text{---} C_6H_4 \cdot NH_2$ ;  
während ich die frühere, harzartige, nur schwach basische Substanz, das wahre Dithioanilin, durch die Formel bezeichne:



Weitere Versuche müssten noch über diese Frage entscheiden.

Eigenthümlicherweise konnte ich eine einfachgeschwefelte Verbindung nicht auffinden.

### Benzol und Chlorschwefel.

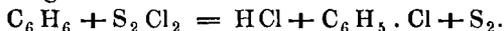
Da bei den früheren Versuchen Benzol als Verdünnungsmittel verwendet worden war, so erschien es von Interesse, die Einwirkung des Chlorschwefels auch auf diesen einfacher zusammengesetzten Körper kennen zu lernen.

Meine Versuche ergaben, dass die genannten beiden Körper erst bei 250° unter Druck im zugeschmolzenen Rohre auf einander einwirken. Es entwickelt sich dabei viel Salzsäure und entsteht nur Monochlorbenzol, aber kein schwefelhaltiges Benzolderivat, sondern sämmtlicher Schwefel scheidet sich als solcher ab.

Durch Destillation des Röhreninhalts mit alkalischem Wasser erhielt ich eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit, welche durch wiederholtes Fractioniren für sich von unangegriffenem Benzol weiter gereinigt, schliesslich bei 134° versiedete und auch alle übrigen Eigenschaften des Monochlorbenzols, sowie dessen Chlorgehalt besass:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	31.21 pCt.	31.55 pCt.

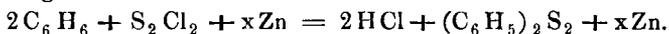
Der Rückstand von der Destillation mit Alkali enthielt den freigesetzten Schwefel, welcher durch seinen Schmelzpunkt 120—121° (monoct. Modifikt.), sowie durch die bekannten Verbrennungserscheinungen mit Bestimmtheit nachgewiesen wurde. — Ein schwefelhaltiges Benzolderivat konnte ich nicht auffinden, und ist in dieser Hinsicht die Reaction wohl nicht uninteressant; sie verläuft glatt gemäss folgender Gleichung:



### Chlorschwefel und Benzol bei Gegenwart von Zink.

Ausgehend von den merkwürdigen Untersuchungen von Zincke über die Einwirkung von Benzylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Kupfer und Zink<sup>1)</sup> und im Anschluss an eine früher gemachte Beobachtung von Weith, habe ich die Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol bei Gegenwart von Zink einer näheren Prüfung unterzogen.

Der Voraussetzung gemäss sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Beim Hinzufügen von metallischem Zink, am besten in Form von Zinkstaub, zu einem heissen Gemisch von Schwefelchlorür mit Benzol in dem theoretischen Verhältniss, entsteht eine sehr lebhaft Reaction,

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 298 und 509, und Anal. Chem. und Pharm. 159, 367.  
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XI.

indem Ströme von Salzsäuregas entweichen, jedoch kein Schwefelwasserstoff. Unter jeweiligem Erhitzen und neuem Zusatz von Zinkstaub beendigt sich die Reaction nach mehreren Stunden. Die Reactionsmasse liess mit siedendem Benzol ein zähes, dunkelrothbraunes, jedoch klares Liquidium extrahiren.

Aus diesem gelang es mir nach verschiedenartigen vergeblichen Bemühungen endlich erst durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen eine feste Substanz zu isoliren, welche durch Umkrystalliren aus Alkohol weiter gereinigt, bei 60—61° schmolz und durch alle ihre Eigenschaften und ihren Schwefelgehalt als Phenyldisulfid festgestellt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$
Schwefel	29.41	29.36

Die Ausbeute dieses Körpers war eine sehr unerhebliche; jedoch zeigt der sichere Nachweis desselben, dass eine Reaction in dem Eingangsgedachten Sinne wirklich stattgefunden hatte, obgleich nur in armem Betrage.

Ein anderer Theil jener zähflüssigen Masse wurde endlich für sich der Destillation unterworfen. Dabei trat völlige Zersetzung ein, indem sich zuerst reichlich Salzsäure und statt dieser dann Schwefelwasserstoff immer zunehmend entwickelte, bis über 300° die ganze Masse verkohlt war. Dabei destillirte eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit über und mit dieser, namentlich gegen Ende, auch eine sich in Krystallen abscheidende Substanz. Erstere wurde durch wiederholtes Fractioniren in zwei Körper zerlegt: Eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 168.5° versiedete und sich durch ihren äusserst durchdringenden Geruch als Phenylsulfhydrat,  $C_6H_5 \cdot SH$ , zu erkennen gab und durch Darstellen und Analysiren seiner charakteristischen, eigelben Bleiverbindung unzweifelhaft als solches festgestellt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5 \cdot S)_2Pb$
Blei	48.47 pCt.	48.70 pCt.

Der andere Körper, eine schwerere, ebenfalls farblose und übelriechende Flüssigkeit, siedete bei 293° und erwies sich als Phenylmonosulfid,  $(C_6H_5)_2S$ . Die Schwefelbestimmung ergab:

		Berechnet
Schwefel	17.76 pCt.	17.20 pCt.

Das dritte Zersetzungsprodukt der trockenen Destillation, die erwähnte krystallisirte Substanz, wurde möglichst von den flüssigen Antheilen getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt. Sie schoss daraus in sehr ansehnlichen, stark glasglänzenden Prismen an von nicht selten einem halben Zoll Länge und ausgezeichneten Lichtbrechungsvermögen. Sie schmolz bei 156—157° und ihre Analyse gab zu der Formel  $(C_6H_4)_2S_2$  stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlensto. '	67.47 pCt.	66.67 pCt.
Wasserstoff	4.07 -	3.70 -
Schwefel	29.68 -	29.63 -

Der Körper ist dem ach der gleiche, wie er schon von mehreren Forschern erwähnt,<sup>1)</sup> aber erst von Gräbe näher untersucht und von ihm Diphenylendisulfid genannt worden ist. (Diese Ber. VII, 51). Für die Identität sprechen alle Eigenschaften, so auch die prächtig violette Färbung mit concentrirter Schwefelsäure — eine übrigens sehr empfindliche Reaction.

Endlich will ich noch erwähnen, dass sich bei diesem Versuche auch eine schwefelhaltige, organische Zinkverbindung in nicht unbedeutlicher Menge gebildet hatte. Sie war gleich anfangs mit dem Zink unlöslich zurückgeblieben, doch blieben alle meine Bemühungen, sie weiter zu reinigen, fruchtlos.

Uebersichten wir schliesslich die geschilderten Untersuchungen, so ergibt sich Folgendes:

1) Die Halogenschwefelverbindungen wirken auf Anilin so ein dass die ganze, zugeführte Schwefelmenge fixirt wird unter Bildung hauptsächlich zweifach und wahrscheinlich auch dreifach geschwefelter Substanzen, bei nur armem Betrage des Monothioanilins.

2) Chlorschwefel wirkt auf Acetanilid in der Weise ein, dass sich nur höher geschwefelte Acetyloverbindungen, Di- und Trithioacetanilid, bilden; aus diesen entstehen durch Erhitzen mit Schwefel- oder Salzsäure die entsprechenden Schwefelbasen, von welchen das Dithioanilin mit Schwefelsäure ein gut characterisirtes Sulfat bildet. In beiden Fällen findet eine Abscheidung von Schwefel weder als solchem, noch als Schwefelwasserstoff statt.

3) Chlorschwefel wirkt auf Benzol erst bei 250° und zwar in der Weise ein, dass nur 1 Atom des Halogens in die Verbindung eintritt, während sich sämmtlicher Schwefel abscheidet; dagegen reagiren

4) dieselben beiden Körper bei Hinzuziehung von Zink ganz anders: Zum geringen Theile nur entsteht Phenylidisulfid, daneben hauptsächlich unbestimmbare, schwefelhaltige Substanzen, auf deren Gegenwart wenigstens aus ihren Zersetzungsprodukten zu schliessen ist.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden der Hauptsache nach im Universitäts-Laboratorium zu Zürich, die letzten, abschliessenden Versuche im Laborat. der landwirthschaftl. Mittelschule zu Liegnitz ausgeführt.

<sup>1)</sup> Stenhouse, Anal. Chem. und Pharm. 149, 252; Zeitschr. f. Chem. 1867.