

Chloratome von verschiedener Festigkeit ist, indem ein Chlor der Tetrachlorverbindung — aber scheinbar auch nur eines — glatt durch Aethoxyl substituirt werden kann. Da der so entstehende Aether $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$ (Schmp. 83^0) durch Abspaltung der Aethylgruppe in die Verbindung 2 übergeht, so muss das labile Chloratom der Tetrachlorverbindung einer in jener vorhandenen Hydroxylgruppe entsprechen. Eine totale Elimination des Chlors dürfte sich bei energischer Behandlung mit Jodwasserstoff ausführen lassen, und unsere vorläufigen Versuche scheinen darauf hinzudeuten, dass die Tetrachlorverbindung auf dem angedeuteten Wege in das von Ost entdeckte γ -Oxyppyridin übergeht.

Neben der Einwirkung von Ammoniak haben wir auch das Studium des Verhaltens von Aminbasen gegen Acetondicarbonsäure in Angriff genommen. Nähere experimentelle Daten gedenken wir im Zusammenhange mit den definitiven Resultaten der Untersuchung zu publiciren.

457. Alfred Senier: Beitrag zur Geschichte der Formyl- und Thioformyl-Verbindungen des Anilins und seiner Homologen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DCI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Jahren hat Nicol¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Thioformanilid beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180^0 in einen Körper übergeht, dessen Zusammensetzung dem doppelten Moleküle der Thioverbindung, vermindert um 1 Molekül Schwefelwasserstoff, entspricht; allein die Natur dieser Substanz blieb unermittelt. In der Hoffnung, dass das Studium der Homologen des Thioformanilids zur Aufklärung der Reaction beitragen würde, unternahm ich zunächst die Darstellung der Formyl- und Thioformylderivate des *o*- und *p*-Toluidins und endlich die des Pseudocumidins.

Das erste Glied dieser Reihe, das Thioformanilid, wurde zuerst von Hofmann²⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenyl erhalten. Dasselbe entsteht auch, wie Bernthsen³⁾ ge-

¹⁾ Nicol, diese Berichte XV, 211.

²⁾ Hofmann, diese Berichte X, 1095.

³⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 35.

funden hat, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in geschmolzenes Methenyldiphenylamidin unter Austritt eines Moleküls Anilin. Später hat Hofmann¹⁾ eine bequemere Methode der Gewinnung dieses Körpers in der Behandlung der Formylverbindung des Anilins mit Phosphorpentasulfid gefunden, welches seinen Schwefel mit dem Sauerstoffe der Formylgruppe austauscht.

Das letztere Verfahren wendete ich an zur Darstellung der Thioformylderivate des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins. Die Reaction verläuft jedoch bei diesen Basen weit complexer, als bei dem Anilin, obgleich auch dieses, nach Hofmann's Angabe, nicht mehr als 60 pCt. an Thioformanilid liefert, und diese Ausbeute nur dann erzielt wird, wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet. Durch Behandeln von *o*- und *p*-Toluidin mit Schwefelphosphor entstehen neben den Thiokörpern Amidine, geringe Mengen von Phosphorverbindungen und harzartige Producte. Die Amidine werden offenbar in zweiter Phase aus den geschwefelten Verbindungen gebildet, denn, erhitzt man diese für sich, so gehen sie vollständig in erstere über. In der That kann die Einwirkung von Schwefelphosphor auf Formanilid und dessen Homologen zur Darstellung der Amidine dienen.

Thioform-*o*-toluidid. Das durch Destillation von Ameisensäure und *o*-Toluidin entstehende Form-*o*-toluidid²⁾, welches ebenso wie der entsprechende Körper des *p*-Toluidins eine Natriumverbindung liefert, wird mit Schwefelphosphor in den von Hofmann angegebenen Verhältnissen — 5 Theile des formylirten Toluidins und 3 Theile Phosphorpentasulfid — innig gemischt und in einem Paraffinbade unter öfterem Umrühren digerirt, bis eine deutliche Gasentwicklung eintritt und ein bitterer Geschmack sich zu erkennen giebt. Dies findet bei 120° statt, welche Temperatur nicht überschritten werden darf, weil bei Steigerung derselben der Thiokörper in das Amidin übergeht. Die erkaltete Masse wird nunmehr mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus dem Filtrat das Thioform-*o*-toluidid durch Salzsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt 13—14 pCt. Aus Alkohol krystallisirt diese Substanz in gelben, bei 94—96° schmelzenden Nadeln, sie besitzt einen äusserst bitteren Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 338.

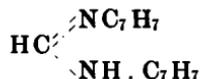
²⁾ Ladenburg, diese Berichte X, 1129.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	63.58	63.15	—
H ₉	9	5.96	6.38	—
N	14	9.27	—	—
S	32	21.19	—	21.66
	151	100.00		

Concentrirte Natronlauge zersetzt das Thioformtoluidid besonders beim Erwärmen in Toluidin und Ameisensäure; von kalter, verdünnter Natronlauge wird es jedoch ohne Zersetzung aufgenommen und kann aus dieser Lösung durch eine Säure wieder abgeschieden werden. Im geschlossenen Rohre erhitzt, erleidet es eine Veränderung, auf die ich später zurückkommen werde.

Durch Destillation des Thioform-*o*-toluidids *in vacuo* entsteht unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff — welch' letzterer durch Triäthylphosphin nachgewiesen wurde — das Methenyldiorthotolylamidin. Dasselbe schmilzt constant bei 151°, während Ladenburg¹⁾, der zuerst diesen Körper beschrieben hat, den Schmelzpunkt 150—153° angiebt.

Die Formel



verlangt:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₅	180	80.36	80.69	—
H ₁₆	16	7.14	7.41	—
N ₂	28	12.50	—	12.43
	224	100.00		

Dieselbe Substanz ist in dem bei der Bereitung der Thioverbindung bleibenden, in Natronlauge unlöslichen Rückstände in beträchtlicher Menge vorhanden und kann demselben durch Alkohol entzogen werden.

Thioform-*p*-toluidid. Das zur Darstellung desselben erforderliche Form-*p*-toluidid wird in analoger Weise, wie die Ortho-Verbindung erhalten. Schmelzpunkt (52—53°) und Eigenschaften stimmen mit den von Tobias²⁾ bereits angegebenen überein. Die Formel



wurde überdies noch durch die Analyse bestätigt:

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte X, 1260.

²⁾ Tobias, diese Berichte XV, 2446.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	71.11	71.62	—
H ₉	9	6.67	6.86	—
N	14	10.37	—	10.57
O	16	11.85	—	—
	135	100.00		

Behufs Ueberführung des Form-*p*-toluidids in den Thiokörper wird dasselbe mit Schwefelphosphor erhitzt, bis die Gasentwicklung beginnt. Die Temperatur, bei welcher dieselbe eintritt, liegt ungefähr 10 Grade höher, als bei dem entsprechenden Gliede der Orthoreihe, sie ist indess schwer so zu regeln, dass die Thioverbindung nicht zum grössten Theile in das Amidin verwandelt wird. Die beste Ausbeute an Thioform-*p*-toluidid, nämlich 3—4 pCt., wird erzielt, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt dasselbe den Schmelzpunkt 173.5°.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	63.58	63.93	—
H ₉	9	5.96	6.43	—
N	14	9.27	—	—
S	32	21.19	—	21.25
	151	100.00		

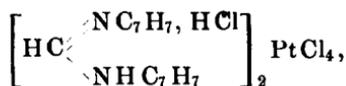
Lösungsmitteln und Natronlauge gegenüber zeigt diese Substanz dasselbe Verhalten, wie diejenige der Orthoreihe. Im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt liefert sie keine krystallisirte Verbindung, sondern ein Oel. *In vacuo* destillirt wird sie in das Amidin verwandelt, welches auch in dem in Natronlauge unlöslichen, von der Darstellung des Thioproductes bleibenden Rückstande enthalten ist und aus diesem durch Alkohol ausgezogen werden kann. Wird dieser Rückstand jedoch vorher mit kochendem Wasser behandelt, so geht in dasselbe gewöhnlich eine in gelben Nadeln krystallisirende Phosphorverbindung über, allein in so geringer Quantität, dass sie zur vollständigen Reinigung nicht ausreichte. Die Substanz schmilzt bei ca. 250°, enthält Phosphor und Stickstoff, aber keinen Schwefel. Die Elementaranalyse gab folgende Werthe: C = 56.47 pCt., H = 6.95 pCt. Dieser Körper gehört wahrscheinlich zu der Klasse von Verbindungen,

welche Jackson und Menke¹⁾ durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Anilin erhielten.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Thioform-*p*-toluidid auch nach der Vorschrift von Bernthsen und dem von Hofmann zuerst angegebenen Verfahren dargestellt wurde; beide Methoden bieten jedoch der von mir angewendeten gegenüber keine Vortheile.

Wie bei der Darstellung der Thioderivate der Toluidine sich gleichzeitig die entsprechenden Amidine bilden, wie ferner letztere auch bei der Destillation jener geschwefelten Verbindungen *in vacuo* entstehen, so tritt auch bei der Bereitung des Thioanilids und bei der Destillation desselben das Methenyldiphenylamidin auf.

Das Methenyldi-*p*-tolylamidin schmilzt bei 141°, es liefert ein schön krystallisirendes Platinsalz,



welches 22.95 pCt. Pt enthält, während der Versuch 22.69 pCt. ergab. Das Amidin ist in Wasser unlöslich, wird von Aether und Alkohol aufgenommen und krystallisirt aus letzterem in rhombischen Prismen; es giebt ein in Wasser lösliches, in Salzsäure unlösliches Chlorhydrat.

Formpseudocumidid wird durch Destillation äquivalenter Mengen Pseudocumidins und Ameisensäure und Umkrystallisiren des starren Destillats aus Alkohol in bei 121° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, farblosen Prismen erhalten.

Die Formel



verlangt:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	73.62	73.67
H ₁₃	13	7.98	8.33
N	14	8.59	—
O	16	9.81	—
	163	100.00	

Mit Phosphorpentasulfid behandelt liefert dasselbe krystallisirte Verbindungen von analogem Charakter, wie die entsprechenden Toluidinderivate. Das Thioformcumidid zeigt dieselben Eigenschaften wie seine niederen Homologen; es stand mir jedoch keine genügende Quantität dieser Verbindung zur Verfügung, um sie vollständig zu reinigen, sie zumal von dem ihr anhaftenden Schwefel zu befreien, so

¹⁾ Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. 1882—83, 380.

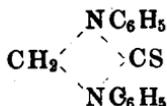
dass die Analyse einen zu hohen Schwefelgehalt ergab. Während die Theorie 17.88 pCt. Schwefel verlangt, wurden 19.9 pCt. gefunden.

Verhalten des Thioformanilids und seiner Homologen beim Erhitzen in geschlossenen Röhren.

Die Thioderivate des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins zeigen beim Erhitzen im geschlossenen Rohre ein dem Thioformanilid analoges Verhalten. Genauer studirt wurde nur die Verbindung, welche aus dem Thioform-*o*-toluidid entsteht. Wird letzteres sieben Stunden auf 190° im Einschlussrohre erhitzt, so entweicht beim Oeffnen desselben Schwefelwasserstoff. Das Digestionsproduct besteht aus einem Oele und einer festen, krystallinischen Masse, welche, nach Entfernung des ersteren durch wenig Alkohol, aus Weingeist in Nadeln erhalten wird, die bei 160° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und, wie der entsprechende Körper aus Thioformanilid, keinen bitteren Geschmack zeigen. Eine Schwefelbestimmung ergab 12.32 pCt. Schwefel. Die Verbindung ist daher ein Homologon der von Nicol dargestellten Substanz, entstanden durch Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff aus 2 Molekülen Thioform-*o*-toluidid. Die Formel $C_{16}H_{16}N_2S$ verlangt 11.94 pCt. Schwefel.

Während beim Erhitzen von Thioformanilid und Thioform-*o*-toluidid neben der krystallisirten Verbindung eine ölige Substanz entsteht, ist das Digestionsproduct des Thioform-*p*-toluidids ausschliesslich ein Oel. Mit Wasserdämpfen behandelt wird dasselbe zwar nicht übergetrieben, es setzen sich aber aus ihm Krystalle ab.

Behufs Aufklärung der Constitution der aus dem Thioformanilid und seinen Homologen entstehenden Verbindungen habe ich zwei Versuche angestellt, die indess nicht zum Ziele führten. Ich behandelte zunächst Methylendiphenyldiamin mit Schwefelkohlenstoff und gelangte zu einer Substanz, der wahrscheinlich die Formel



zukommt; dieselbe besitzt jedoch ganz andere Eigenschaften, als die von Nicol erhaltene Verbindung. Gleichfalls verschieden von letzterer ist das Einwirkungsproduct von Methylenjodid auf Sulfocarbanilid.

Im Anschluss an diese Mittheilung will ich noch die

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formyl- und Thioformyl-derivate des Anilins und seiner Homologen kurz erwähnen.

Mischt man Phenylisocyanat mit einer wasserfreien, alkoholischen Lösung der Formyl- und Thioformylverbindungen, so scheiden sich

nach einiger Zeit glänzende Krystalle aus, welche viel höhere Schmelzpunkte zeigen als die Ausgangsproducte. Eine bessere Ausbeute an diesen neuen Körpern erzielt man, wenn die Formyl oder Thioformyl-derivate mit dem Isocyanat in geschlossenen Röhren bei 100° digerirt werden. Man wäscht alsdann das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether, in dem die entstandenen Verbindungen unlöslich sind, und krystallisirt letztere aus Alkohol um. Mit dem näheren Studium dieser Substanzen, die unzweifelhaft Harnstoffe sind, bin ich noch beschäftigt.

458. E. Ostermayer: Ueber das Coffeïnchlorjod.

(Eingegangen am 15. August.) •

In dem Heft XI dieser Berichte veröffentlichte Hr. Dr. M. Dittmar eine Abhandlung »über die Reaction zwischen Chlorjod und den Alkaloiden«, welche mich zu nachfolgender Erwiderung veranlasst.

Schon vor nahezu vier Jahren, als ich mich mit dem Studium des Chinolins beschäftigte, versuchte ich auch eine Nitrosoverbindung desselben darzustellen und zwar nach der für tertiäre Basen üblichen Methode. Um hierbei einen Ueberschuss an Nitrit zu constatiren, setzte ich einige Krystalle Jodkalium und etwas Stärkekleister zu. Nach einigen Tagen hatten sich schöne, bronzefarbige Krystalle abgesetzt, die meine Aufmerksamkeit erregten, indessen fand ich erst später Gelegenheit, der Sache näher zu treten, als ich in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Schmitt zu Wiesbaden Hrn. Dittmar veranlasste, diesen Versuch zu wiederholen.

Der Verlauf dieser Untersuchung führte nun zur Entdeckung des Chinolinchlorjods resp. Chinojodins und gab mir ferner die Veranlassung, gemeinsam mit Dittmar auch nach anderer Richtung hin die Chlorjodsäure in ihrem Verhalten gegen organische Körper näher zu studiren.

Die Resultate dieser Arbeiten sind in den »Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt und chemischen Versuchstation zu Wiesbaden« niedergelegt.

Diese Bemerkungen vorausgeschickt, wende ich mich zu den weiteren Consequenzen, welche sich aus jenen Untersuchungen ergaben.

In Heft V, S. 600 dieser Berichte versuchte ich bereits den Beweis dafür zu erbringen, dass das Chlorjod in diesen Verbindungen