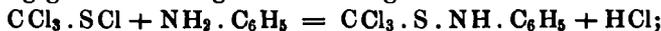


86. B. Bathke: Ueber Verbindungen aus Perchlormethylmercaptan und Anilin oder Toluidin.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zugleich mit der Beschreibung des Perchlormethylmercaptans, $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$, habe ich ¹⁾ eine Mittheilung über seine Einwirkung auf Anilin gegeben. Es reagiren zunächst gleiche Moleküle mit einander:



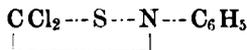
später tritt dann weiteres Anilin in Reaction, es entstehen Triphenylguanidin, Thiocarbanilid und Thioanilin.

Fügt man nun zu der concentrirten, ätherischen Lösung des ersten Productes, welches eine gelbliche, leicht zersetzliche Flüssigkeit darstellt, alkoholisches Kali oder Ammoniak, so scheidet sich bald eine neue Verbindung in Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von viel Thierkohle vollkommen farblos, aus Aether dann in schönen Prismen erhalten wird. Ich gab dem Körper damals die Formel $\text{CHCl}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Auf Stickstoff hatte ich nur durch Erhitzen mit Natronkalk geprüft, wobei weder Ammoniak noch organische Basen auftreten. Später sind mir doch Zweifel gekommen, ob der Körper nicht stickstoffhaltig sei, und die Natriumreaction gab allerdings den Beweis dafür. Ich führe die früher bereits mitgetheilten Analysen nochmals an unter Hinzufügung einer Stickstoffbestimmung.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSCl}_2$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	40.77	40.77	40.89	—	—	
H	2.43	2.86	2.90	—	—	„
S	15.56	—	—	15.22	—	„
Cl	34.42	—	—	33.76	—	„
N	6.82	—	—	—	6.76	„

Der Körper schmilzt bei 140° , nachdem er bei 136° eine röthliche Färbung anzunehmen begann, und schwärzt sich dann sehr schnell. Im Reagirglase erhitzt, zersetzt er sich fast explosionsartig unter Ausstossen rother Dämpfe, welche Azobenzol zu enthalten scheinen.

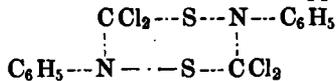
Diese Verbindung besitzt eine ziemlich ungewöhnliche Constitution. Aus 1 Molekül $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch Verlust von 1 Molekül Chlorwasserstoff entstanden, muss sie die Structur ²⁾



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 211.

²⁾ In ähnlicher Weise werden in der Isatogensäure ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom angenommen, welche einmal direct und sodann durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms verbunden sind.

haben, wenn nicht etwa die Formel zu verdoppeln ist, wo sie dann



zu schreiben wäre.

Ganz die entsprechenden Verbindungen erhält man aus Toluidin. Versetzt man eine ätherische Lösung von 1 Molekül Perchlormethylmercaptan mit einer solchen von 2 Molekülen Paratoluidin, so fällt salzsaures Toluidin nieder, und es entsteht die Verbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, welche bei Verdunsten der ätherischen Lösung krystallinisch zurückbleibt und durch Auflösen in warmem Petroläther von etwas braunem Oel befreit, beim Erkalten in schwach bräunlichen Krystallen erhalten wird. Dieser Körper ist sehr zersetzlich. Wird er in Alkohol gelöst und einige Zeit gekocht, so wird das in ihm enthaltene Toluidin quantitativ wiedergewonnen (als salzsaures Salz), während Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen und eine geringe theerige Masse sich ausscheidet. Eine in einem Fläschchen aufgehobene Probe des Körpers war nach einem Jahre vollständig zersetzt und gab an Wasser sehr viel chlorwasserstoffsäures Toluidin ab.

Wird zu der frischen ätherischen Lösung des Körpers, wie man sie durch Einwirkung von Toluidin auf Perchlormethylmercaptan erhalten hat, die alkoholische Lösung von 1 Molekül Kali getropft, so erzeugt jeder Tropfen eine rothe Färbung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet, und die Masse geseht breiartig. Sie wurde in Wasser gegossen, abgesogen, in warmem Aether gelöst und Alkohol zugefügt, wodurch die Verbindung $\text{CCl}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NC}_7\text{H}_7$ in weissen Nadelchen niederfällt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein sind. Dieselben schmelzen bei 138° unter Bräunung. Die Verbindung ist viel weniger beständig als die aus Anilin erhaltene. Zwar kann sie ohne Veränderung aufbewahrt, auch aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt werden, aber wenn sie gekocht wird, färbt die alkoholische Lösung sich intensiv roth, und es scheiden sich bald dunkle, theerige Massen ab. Ich hatte erwartet, dass durch Austritt von Chlorwasserstoff aus dem Methyl und der Gruppe CCl_2 eine Ringschliessung, vielleicht unter gleichzeitiger Eliminirung des Schwefels, eintreten würde. Doch konnte ich, ausser etwas Toluidin, keine charakterisirbaren Zersetzungsproducte auffinden.

Ganz ähnliche Verbindungen entstehen auch aus dem Orthotoluidin. Der Körper $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ist hier flüssig, $\text{CCl}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NC}_7\text{H}_7$ wohl krystallisirt, farblos, beginnt bei 134° sich zu bräunen und schmilzt unter Schwärzung und Gasentwicklung. In letzterem wurden gefunden 31.4 pCt. Chlor (berechnet 32.2 pCt.).