

87. B. Rathke: Ueber die Darstellung von Methylviolett mittelst Perchlormethylmercaptan.

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

Im vorigen Jahre¹⁾ ist den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ein Patent ertheilt worden auf die Erzeugung von Methylviolett aus Dimethylanilin mittelst Perchlormethylmercaptan.

Auch ich habe schon vor 1½ Jahren in gleicher Weise krystallisirtes Violett dargestellt; für mich, dem genannter Chlorschwefelkohlenstoff ein altvertrauter Körper war, lag das sehr nahe, nachdem O. Fischer gezeigt hatte, dass bei dem bis dahin üblichen Verfahren der Oxydation ein Theil des Dimethylanilins zerstört werden muss, um den Carbinolkohlenstoff zu liefern, und dass es rationeller wäre, diesen einer eigens hinzuzusetzenden, der Kohlensäure verwandten Substanz zu entnehmen. Ich habe damals meine Versuche nicht veröffentlicht, weil bald darauf die Synthese mittelst Carbonylchlorid bekannt wurde, und weil Menge und Beschaffenheit des Productes meinen Erwartungen nicht entsprachen. Das erwähnte Patent hat mich veranlasst, die Versuche neuerdings zu wiederholen und etwas zu variiren, ohne dass ich zu besseren Resultaten gelangt wäre. Da ich indess auch die Nebenproducte zum Theil kennen gelernt habe, so mag eine kurze Notiz zur Aufklärung des Processes beitragen.

Ich habe stets auf 1 Theil Perchlormethylmercaptan 2 Theile Dimethylanilin, d. i. ziemlich genau 1 Molekül : 3 Moleküle, angewendet, wie auch das Patent vorschreibt. In der Kälte wirken beide Substanzen nur äusserst langsam und unvollständig auf einander ein; erwärmt man dann im Wasserbade, so tritt selbst bei kleinen Mengen eine äusserst heftige Reaction ein, welche unter stromweisem Entweichen von Chlorwasserstoffgas sich in wenigen Augenblicken vollendet. Im Wesentlichen gleiche, doch anscheinend bessere Resultate erhielt ich, wenn, ohne zu erwärmen, Aluminiumchlorid eingetragen wurde, wobei ebenfalls eine spontane Erhitzung bis weit über 100° eintritt, die jedoch durch allmählichen Zusatz des letzteren besser in Schranken gehalten werden kann. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse, der Geruch des Mercaptans ist verschwunden. Kocht man mit Wasser aus, so bleiben theerige, grüne Massen zurück, welche äusserst unbequem werden durch ihre selbst in der Kälte noch halbfüssige Beschaffenheit, die die Trennung von der wässrigen Lösung des Violett sehr erschwert. Ihre Quantität ist besonders beträchtlich, wenn ohne Aluminiumchlorid gearbeitet wird. Diese Substanzen sind basischer Natur, sie lösen sich fast

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, Patentbericht S. 679.

ohne Rückstand in starker Salzsäure. Freier Schwefel ist nicht vorhanden.

Die wässrige Lösung, welche den Farbstoff enthält, giebt einen ersten Anschuss sehr schöner, goldglänzender Nadeln. (Für die Leukoverbindung daraus wurde der Schmelzpunkt 172—173° gefunden, in Uebereinstimmung mit O. Fischer's Angabe für das Hexamethylparaleukanilin.) Leider ist die Menge sehr gering; der grössere Antheil wird bei weiterem Eindampfen oder Aussalzen in halbflüssiger Form erhalten, und ein sehr erheblicher Rest konnte aus den Laugen schliesslich nur in Gestalt des äusserst schwer löslichen, syrupösen Chlorzinksalzes gewonnen werden.

Die Nebenproducte, welche den gesammten Schwefel des Chlorschwefelkohlenstoffes enthalten müssen, finden sich nun theils in dieser restirenden Lauge, theils in den oben erwähnten theerigen, grünen Massen. Zwei derselben habe ich isoliren können, nämlich geschwefeltes Dimethylanilin und Leukoviolett. Die Verbindung $S(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$ ist von Tursini¹⁾ aus Dimethylanilin und Persulfocycansäure erhalten und beschrieben worden, und ich habe mich daher mit einem Vergleich der Eigenschaften und einer Bestimmung des Schwefelgehaltes begnügen können. Meine Substanz stellte, aus Alkohol krystallisirt, zunächst goldgelbe Blättchen dar; durch längeres Erhitzen mit Salzsäure und Zinn, wie Tursini es angiebt, wurde dieselbe indess fast vollständig entfärbt. Den Schmelzpunkt der Base fand ich zu 123°, den des aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirten Sulfocycansäuresalzes zu 168°. Tursini giebt an 125° und 168°. Die Schwefelbestimmung führte ich an der noch nicht mit Zinn und Salzsäure behandelten Substanz²⁾ aus, um nicht etwa ein bereits verändertes Product zu analysiren; es wurde gefunden 11.90 pCt. (berechnet 11.76 pCt.). Den Angaben Tursini's kann ich noch das Folgende hinzufügen. Die Base ist in Petroleumäther wenig löslich und wird dadurch aus ihrer Schwefelkohlenstofflösung gefällt. Von verdünnter Essigsäure wird sie nicht aufgenommen und durch essigsäures Natron aus den Lösungen ihrer Salze niedergeschlagen. In Eisessig gelöst und mit Braunstein oder Bleisuperoxyd versetzt, färbt sie sich schon in der Kälte sofort tief blau.

Die Quantität der geschwefelten Base, welche ich habe abscheiden können, war zwar ziemlich gering, doch blieb wahrscheinlich viel davon in den grünen, theerigen Massen zurück, welche ich nicht weiter zerlegen konnte, denn sie zeigten die eben erwähnte Blaufärbung ebenfalls in hervorragender Weise.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 586.

²⁾ Schmelzpunkt 122°.

Eine ziemlich geringe Menge von Leukoviolett fand sich in der wässrigen Lösung, welche durch Chlorzink vom Rest des Farbstoffes befreit war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den auffallend niedrigen Schmelzpunkt 82° , der sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht änderte. Es ist also weder Hexa- noch Pentamethylleukanilin und mag wohl einem Gehalt des Dimethylanilins an Monomethylanilin seine Entstehung verdanken. Seine (vollkommen farblose) Essigsäurelösung, durch Braunstein oxydirt, wurde tief violett und färbte dann Seide um Weniges röthlicher als es das Krystallviolett thut. Die Entstehung einer Leukoverbindung ist leicht verständlich. Denkt man sich das CSCl_4 zerlegt in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel, deren ersterer das Violett erzeugt:



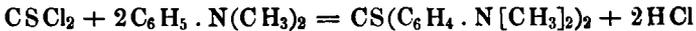
so kann der Schwefel mit weiterem Dimethylanilin in folgender Weise reagiren:



und es würde dieser Wasserstoff sogar ausreichen, um das gesammte Violett zur Leukoverbindung zu reduciren. Offenbar verläuft der Process wenigstens zum Theil in dieser Weise, und wahrscheinlich würde es sich lohnen, die Mutterlaugen des Farbstoffes zu oxydiren. Ich vermurthe, dass ein anderer Theil des Perchlormethylmercaptans (wie es bei seiner Einwirkung auf Anilin geschieht) sich in anderer Richtung spaltet:



welches Chlor dann den in der vorigen Reaction frei werdenden Wasserstoff grossentheils unschädlich macht. Weiter mag dann nach der Gleichung



ein amidirtes Thioketon entstehen, wenngleich ein solches zu fassen mir nicht gelungen ist.

Wie dem auch sei — der Umstand, dass der Schwefel ganz und gar in organische Verbindungen eingeht, für welche ein sehr erheblicher Theil des angewendeten Dimethylanilins verbraucht werden muss, lässt übersehen, dass die Ausbeuten unmöglich ganz befriedigend sein können.

Einen Augenblick hoffte ich, es würde sich dieser Ausfall dadurch ausgleichen lassen, dass auch das geschwefelte Dimethylanilin auf einen Farbstoff verarbeitet würde. Dasselbe sollte nämlich mit salpetriger Säure Methylenblau erzeugen können, unter Ausscheidung von $2\text{H}_2\text{O}$. Es fällt indess nur eine gelbe Nitroso- oder Nitroverbindung nieder. Vielleicht ist die Stellung des Schwefels zu den beiden Stickstoffatomen eine andere als im Methylenblau.

Ich füge hier noch eine Beobachtung an, die für das Verständniss der Aluminiumchloridreactionen einiges Interesse haben möchte. Als einmal zu dem Chlorschwefelkohlenstoff zunächst Aluminiumchlorid zugesetzt wurde (wobei unter Erwärmung eine salbenartige Masse entstand) und dann erst Dimethylanilin, trat bei nachherigem Erwärmen mit Wasser Chlorkohlenstoff, CCl_4 , auf, von dem mehrere Cubikcentimeter abdestillirt wurden; derselbe zeigte sogleich constanten Siedepunkt. Ich hebe hervor, dass schon vor dem Zusatz des Wassers eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt worden war, ohne dass Chlorkohlenstoff aufgetreten wäre; er muss also erst durch Einwirkung des Wassers aus einer Aluminiumverbindung abgeschieden worden sein.

Marburg. Universitätslaboratorium.

88. D. Mendelejeff: Ueber die Wärmetönung als Kennzeichen der Association der Schwefelsäure und des Wassers.

[Uebersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Bei seinen Bestimmungen der Wärmetönung bei der Bildung von wässrigen Lösungen der Schwefelsäure verwandte Thomsen¹⁾ in der zweiten Gruppe seiner schönen Untersuchungen die doppelte Menge des schon in Lösung befindlichen Wassers. Bezeichnet man die Zusammensetzung der entstehenden Lösung durch H_2SO_4 m H_2O , durch R die entsprechende Wärmetönung bei der Verdoppelung der Wassermenge, so erhält man die folgende Reihe:

m = 1	3	5	7	9	19	39
R ₁ = 6379	4738	3690	3120	2690	1304	389 Cal.
m = 59	79	99	119	199	399	799
R ₁ = 236	193	174	202	207	248	328 Cal. ²⁾

¹⁾ Diese Berichte III und Thermoch. Unters. III, 46.

²⁾ Berechnet man R nach der Formel von Thomsen $R = \frac{17860 m}{m + 1.7983}$ (indem man die Differenz $R_0 - R_2$ nimmt, in welcher für R_0 in dieser Formel m und für R_2 $\frac{m-1}{2}$ eingestellt werden muss), so erhält man bis zu m = 19