

Die letztere verwandelt allgemein die Indolderivate, in welchen

$$\begin{array}{c} \text{CH} (\beta) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$$
 der in der Formel C_6H_4 mit (β) bezeichnete Wasserstoff durch

Alkyle ersetzt ist, in einfache Nitrosamine, während Indol und Methylketol bei der gleichen Reaction complicirtere Stickstoffverbindungen liefern.

Die aus den secundären Hydrazinen gewonnenen Indole enthalten selbstverständlich alle tertiär gebundenen Stickstoff.

2. Die Homologen des Indols werden durch nascirenden Wasserstoff leicht in Hydroproducte verwandelt, deren erster Repräsentant das von Jackson beschriebene Hydromethylketol¹⁾ ist.

3. Die Fichtenholzreaction tritt nicht mehr ein, wenn die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit Alkylen oder nur eines derselben mit Carboxyl verbunden ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Carl Klotz unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

326. V. Merz und W. Weith: Ueber ein Dithio- und ein Dioxyderivat des Dimethylanilins.²⁾

(Eingegangen am 9. Juni.)

Wir haben vor nun längerer Zeit³⁾ mitgetheilt, dass der Schwefel auf manche organische Körper ganz nach Art der Halogene einwirke, also unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung geschwefelter Körper. Beim Erhitzen von Schwefel mit Anilin, am besten in Gegenwart von Bleioxyd, entsteht ein Thioanilin, mit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 883.

²⁾ Nachstehend besprochene Versuche reichen um circa 8 Jahre zurück.
 V. Merz.

³⁾ Diese Berichte IV (1871) 384.

p-Toluidin¹⁾ ein Thiotoluidin. Letzteres findet in neuerer Zeit technische Verwerthung bei der Darstellung von Azofarbstoffen.²⁾

Auf unsern Wunsch hat Hr. Schmidt³⁾ das Thioanilin durch die Einwirkung auch von Halogensulfiden auf Anilin darzustellen versucht, aber in nur kleinen Mengen erhalten; andere von den HH. Hanimann und Hanhardt übernommene Versuche betreffen das Verhalten des Chlorschwefels zum Dimethylanilin.

Ueber die Ergebnisse der letzteren Versuche sind blos 2 kurze Notizen in diesen Berichten⁴⁾ erschienen.

Die Untersuchung ist zwar in Folge Abhaltung genannter Herren durch veränderte Lebenslage nicht völlig zum Abschluss gelangt, doch soll sie jetzt von anderer Seite wieder aufgenommen werden und möchte es daher angezeigt sein, die einmal vorhandenen Resultate nicht länger zurückzuhalten.

Chlorschwefel und Dimethylanilin wirken, unter Bildung einer dunklen unerquicklichen Masse, sehr heftig auf einander ein. Man bringt diese Körper daher zweckmässig nicht direct, sondern in Benzol- oder noch besser in Petrolätherlösung zusammen.

Auf 1 Mol. Chlorschwefel wurden 3 Mol. Dimethylanilin genommen, in der Voraussetzung, dass eine Mischung von salzsaurem Dithiodimethylanilin und salzsaurem Dimethylanilin oder aber von letzterem Körper, von freiem Schwefel und salzsaurem Thiodimethylanilin entstehen würde.

Der mit nahezu seinem 8fachen Volumen Petroläther verdünnte Chlorschwefel wurde in kleinen Portionen und langsam zu einer in gleicher Weise bereiteten Dimethylanilinlösung gesetzt. Augenblicklich entstand ein schön gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich im warm werdenden Petroläther zum Theil löste und beim Erkalten in Krystallnadeln wieder anschoss.

Der Niederschlag, in der Hauptsache eine Mischung von schwefelhaltiger Substanz und salzsaurem Dimethylanilin, ist vom Petroläther getrennt, in Salzsäure gelöst, dann mit Lauge gefällt und erhitzt worden, um das Dimethylanilin zu entfernen.

¹⁾ In der Abhandlung heisst es kurzweg Toluidin, weil zu jener Zeit das *m*-Toluidin kaum bekannt, auch die Orthoverbindung noch wenig in Cours war und daher bei Toluidin ohne Praefix selbstverständlich Jedermann nur an die althergebrachte feste, krystallisirte Base dachte.

²⁾ Dahl & Co., Diese Berichte XIX, Ref. 74.

Hr. J. Truhlär ist bei reichlicher Ausrüstung mit *p*-Thiotoluidin, welche das chemische Institut der Liberalität genannter Herren verdankt, mit dessen eingehender Untersuchung beschäftigt.

³⁾ Diese Berichte XI, 1168.

⁴⁾ Diese Berichte X, 403 und XII, 681.

Als nicht flüchtig, hinterblieb eine schwefelhaltige, ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Base. Dieselbe wurde von schmierigen, intensiv gelben Theilen durch etwas warmen Weingeist befreit, hierauf zweimal aus viel kochendem Weingeist umkrystallisirt und so in kleinen, gelben, lebhaft glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 118° erhalten.

Die Ausbeute an solchen Krystallen fällt um so befriedigender aus, in je stärker verdünnter Lösung das Dimethylanilin und der Chlorschwefel auf einander wirken. Sie betrug unter den Eingangs mitgetheilten Verhältnissen bis 50 pCt. vom Gewichte des Dimethylanilins.

Das Analysenergebniss bewies übrigens, dass nicht ein Monothiodimethylanilin, sondern ein Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ entstanden war.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	63.16	62.69	63.03	—	—	
Wasserstoff	6.58	6.84	6.71	—	—	»
Schwefel	21.06	—	—	21.08	21.60	»

Das Dithiodimethylanilin löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heissem Benzol, Alkohol, Petroläther, sowie in Aether und krystallisirt aus allen Lösungen in Nadeln. Durch kochendes Wasser wird es bloß spurweise, durch concentrirtere oder verdünnte Säuren leicht gelöst.

Die Basicität des Dithiodimethylanilins ist aber trotzdem, und zwar im Unterschied zum Thioanilin, nur gering. Beispielsweise scheidet der gelbliche gummiartige Körper, den eine salzsaure Lösung der Dithioverbindung auf dem Wasserbade hinterlässt, beim Digeriren mit Wasser massenhaft freie Base aus. — Die Salze des Dithiodimethylanilins krystallisiren nicht oder sehr schwierig, so wurden die salzsaure, salpetersaure und andere Verbindungen nur als amorphe, gummiartige, mehr oder minder gefärbte Massen erhalten.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Dithiobase in salzsäurehaltigem, wässerigem Weingeist fielen gelbe Flocken nieder, welche über Schwefelsäure eine bräunliche Färbung annahmen, sich übrigens bei 110° nicht weiter veränderten.

Ihr Platingehalt ergab, dass nicht das erwartete Platindoppelsalz, sondern nur ein Additionsproduct: $PtCl_4 + S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entstanden war.

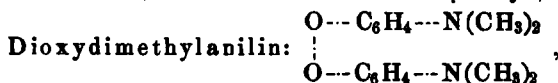
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Platin	30.36	30.48	30.50	

Versuche zur Darstellung von Dithioanilin aus der methyilirten Thiobase führten noch nicht zum Ziel.

Bei 190° wirkte concentrirte Salzsäure auf diese Base kaum ein, gegen 210—220° entstand deutlich Chlormethyl (nachgewiesen durch Ueberführung in Methylmercaptan und dessen Verbindung mit Sublimat) und bei etwas höherem Erhitzen auch Schwefelwasserstoff. Der dunkle Rohrinhalt roch dann widerwärtig, ganz so wie stark erhitztes Dithiodimethylanilin und blieb auf Zusatz von Wasser schwarze, schmierige Substanz ungelöst. Das Filtrat von dieser lieferte zwar mit Chlorwasser und Kaliumbichromat die Reactionen des Thioanilins, aber die Isolirung eines gut charakterisirten Körpers ist nicht gelungen.

Dithiodimethylanilin und überschüssiges feines Kupferpulver reagiren noch sehr langsam bei 200°; gegen 230° entstand reichlich Schwefelkupfer und machte sich der Geruch des Dimethylanilins bemerkbar. Auch lieferte der salzsaure Auszug dieser Masse bei der Destillation mit Natronlauge reichlich Dimethylanilin; als Rückstand blieb ein gelblicher, in Wasser nicht löslicher Körper, bei dessen Verarbeitung, unter Aufnahme in Weingeist, neben unerquicklicher Substanz auch farblose, jedoch an der Luft sich bald dunkel färbende Blättchen erhalten wurden. In Folge geringer Ausbeute wurde auf weitere Untersuchung verzichtet.

Der Schwefel im Dithiodimethylanilin kann unschwer durch Sauerstoff vertreten werden, so dass ein förmliches Superoxyd, das



entsteht.

Versetzt man die Dithioverbindung in alkoholischer Lösung mit concentrirtem Ammoniak, dann mit der berechneten Menge Silbernitrat und erwärmt gelinde, so schlägt sich in kurzer Zeit aller Schwefel als schwarzes Schwefelsilber¹⁾ nieder.

Das schwach braune Filtrat davon wurde eingedampft, hierauf mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, behufs Entfärbung mit Thierkohle gekocht und wieder filtrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zur noch kaum gefärbten Lösung entstand eine flockige, gelbgrüne Fällung, welche aus warmem Alkohol an- und umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren völlig frei von Schwefel. Ihre Analyse stimmte auf ein Dioxydimethylanilin: $\text{O}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	70.58	70.22	70.23 pCt.
Wasserstoff	7.35	7.67	7.60 >
Stickstoff	10.30	—	10.80 >

¹⁾ Gefunden bei einem Versuch in Form von Schwefelsilber 20.28, berechnet 21.06 pCt. Schwefel.

Das Dioxydimethylanilin krystallisirt in feinen, schwach gelblichen, seidenglänzenden Nadeln; ausnahmsweise wurden Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 90.5° . In heissem Wasser ist es wenig, in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich. Durch Lauge wird der Dioxykörper nicht verändert, durch Säuren dagegen leicht gelöst, überhaupt zeigt er deutlich basische Eigenschaften, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Ausser wie früher angegeben, ist das Dioxydimethylanilin aus der Dithiobase mit Eisenchlorid in concentrirter salzsaurer Lösung dargestellt worden. Auf Zusatz des Chlorids trat Grün-, dann Braunfärbung ein; schliesslich wurde behufs Durchführung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung enthielt dann u. a. in Folge secundärer Reaction auch Schwefelsäure. Sie ist mit Ammoniak gefällt, der eisenhaltige Niederschlag unter Absaugen gewaschen, hierauf mit warmem, absolutem Alkohol extrahirt worden. Der schmutziggrüne Auszug setzte sehr bald einen gelbbraunen, schmierigen Körper ab; aus der von diesem getrennten, zunächst eingeengten Lösung krystallisirte in schon früher beschriebener Weise das Dioxydimethylanilin. Schmelzpunkt wiederum 90.5° . Auch bezieht sich die oben sub II mitgetheilte Analyse auf solches Präparat.

Nicht sei hier vergessen, dass überschüssiges Eisenchlorid und anhaltendes Erhitzen zu vermeiden sind, weil das Dioxydimethylanilin, sonst unter Auftreten des Geruchs nach Chinon, weiter zersetzt wird.

Charakteristisch für Beurtheilung der Natur des Dioxydimethylanilins ist dessen Nichtlöslichkeit in Lauge.

Nascirender Wasserstoff musste aus der Dioxyverbindung ein hydroxylirtes Dimethylanilin hervorgehen lassen und in der That bildete sich mit Natriumamalgam und Weingeist eine auch in wässriger Lauge lösliche Substanz. Da aber die Beschaffung einer grösseren Partie Dioxydimethylanilin ziemlich viel Umstände macht, so ist der Reductionsprocess nicht an dieser Substanz, sondern am Ausgangsmaterial zu derselben, am sehr leicht erhältlichen Dithiodimethylanilin vorgenommen worden.

Die Dithiobase wurde mit der berechneten Zinnmenge in ein Kölbchen gebracht und mit concentrirter Salzsäure übergossen. In der Kälte erfolgte keine Reaction, wohl aber beim gelinden Erwärmen, und hierbei entstand, wie Bleipapier erkennen liess, auch etwas Schwefelwasserstoff. Die erhaltene Lösung schied beim Erkalten ein durchaus farbloses Oel aus, das selbst nach Tagen nicht erstarrte, mit Wasserdampf nicht destillirte, sich aber in Natronlauge leicht löste und beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausfiel. Die alkalische Lösung veränderte sich an der Luft; sie setzte bald einen festen, gelben Körper ab, welcher sich nach seinem Schmelzpunkt und überhaupt dem ganzen Habitus als regenerirtes Dithiodimethylanilin erwies.

wurde die Mutterlauge vom Thiophenol mit Natron übersättigt und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess ein Oel, das sich in der That als Dimethylanilin erwies.

Zusammenfassung.

Dimethylanilin und Chlorschwefel reagiren ungemein heftig, am glattesten in verdünnter Benzol- oder Petrolätherlösung, unter Bildung des gelben, in lebhaft glänzenden Nadeln bis Prismen krystallisirenden Dithiodimethylanilins, $S_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$.

Dieser Körper ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, nicht gerade reichlich löslich in den anderen üblichen Solventien. Schmelzpunkt constant 118° . Mit Säuren bildet das Dithiodimethylanilin leicht zersetzliche und kaum krystallisirende Salze.

Durch Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung geht es unter sofortiger Abscheidung von Schwefelsilber in das Dioxydimethylanilin, $O_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, über.

Die Dioxyverbindung bildet lichtgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90.5° . Sie löst sich reichlich in Alkohol und Aether, aber nur wenig in Wasser, selbst in kochendem. Krystallisirte Salze waren trotz der deutlich basischen Eigenschaften des Dioxydimethylanilins nicht zu erhalten.

Nascirender Wasserstoff bewirkt die Umwandlung des Dithiodimethylanilins in das ölige, farblose Dimethylamidothiophenol, welches aber an der Luft durch Oxydation bald wieder in den Dithiokörper übergeht.

Bleiacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung des Thiophenols einen blutkuchenartigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2S]_2Pb$.

Auch dieser Körper oxydirt sich bei Luftzutritt, wenn etwas Essigsäure zugegen ist, unter Bildung wiederum von Dithiodimethylanilin.

Bei der Hydrirung des Dithiodimethylanilins entstehen, obschon sehr untergeordnet, auch Schwefelwasserstoff und Dimethylanilin.

Zürich, Universitätslaboratorium.