

keit. Nachdem das Reactionsproduct aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden ist, wird es in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und das *p*-Nitrochinolin aus der abfiltrirten, fast farblosen Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erkalten der eingeeengten Mutterlauge fällt noch etwas *p*-Nitrochinolin, welches entfernt wird. Aus der nunmehr resultirenden Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit das Hydrat des Pseudophenanthrolins in gefärbten, dicken Nadeln aus, die sich in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärben lassen.

498. W. Markwald: Ueber das Methylthialdin.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCLXII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Wochen¹⁾ habe ich der Gesellschaft von der Darstellung des gewöhnlichen Thioacetaldehydes Mittheilung gemacht und die Beobachtung erwähnt, dass dieser, wie er mit Ammoniak Thialdin liefert, so auch mit anderen Aminen analoge Verbindungen einzugehen scheine. Ich habe nunmehr das Product der Einwirkung des Methylamins auf Thioacetaldehyd eingehender studirt.

Versetzt man den rohen Thioaldehyd, wie er beim Sieden der wässrigen Rhodanthialdinlösung übergeht, mit einer wässrigen Lösung von Methylamin, so bildet sich unter starker Erwärmung ein farbloses Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz, die aus Alkohol in 1—2 cm langen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 79°. Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung $C_7H_{15}NS_2$ erwiesen:

	Berechnet	Gefunden
C	47.46	47.42 pCt.
H	8.49	8.47 »
S	35.69	36.16 »
N	8.10	7.91 »

Es liegt also, wie zu erwarten war, das Methylthialdin vor. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sowie in Aether sehr leicht löslich und zeigt in Lösung schwach alkalische Reaction. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1826.

theilweiser Zersetzung, während es, für sich erhitzt, vollständig zerfällt. Mit Säuren bildet es fast durchweg sehr leicht lösliche Salze, die sich beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade zersetzen. Das salzsaure Salz wird daher am leichtesten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, wobei es sich in kleinen, weissen, mikroskopischen Nadeln ausscheidet, die an der Luft zerfliesslich und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Die Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_7H_{16}NS_2Cl$	Gefunden
Cl 16.59	16.47 pCt.

Die Lösung des Salzes, welche saure Reaction zeigt, giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Kupfersulfat einen schwach blauen, mit Platinchlorid einen braungelben, viel Schwefelplatin enthaltenden Niederschlag, und mit Rhodankalium ein farbloses Oel, das innerhalb weniger Minuten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; dieselbe lässt sich aus Alkohol in langen, rhombischen Säulen krystallisirt erhalten, die bei 120° schmelzen. Das Verhalten der Verbindung liess keinen Zweifel, dass das rhodanwasserstoffsäure Salz des Methylthialdins vorlag, wie auch die Stickstoffbestimmung bestätigte:

Ber. für $C_8H_{17}N_2S_3$	Gefunden
N 11.80	11.86 pCt.

Es schien von Interesse, die Zersetzungsproducte dieses Salzes in derselben Weise zu untersuchen, wie dies früher mit dem rhodanwasserstoffsäuren Thialdin geschehen war. Es ergab sich, dass beim Kochen des Salzes in wässriger Lösung ebenfalls γ -Trithioaldehyd und Dithioaldehydisulfocyanwasserstoffsäure entstehen, die als Zersetzungsproducte des Rhodanthialdins in der oben erwähnten Abhandlung von mir beschrieben sind; diese neue Verbindung scheint sehr für die Richtigkeit der dort angenommenen Constitutionsformeln beider Verbindungen zu sprechen, da man bei Annahme anderer Constitutionsformeln erwarten müsste, dass mindestens einer der beiden Körper bei der Zersetzung des Rhodanmethylthialdins um eine Methylgruppe reicher resultiren werde.

Da sich das Methylamin dem Thioaldehyd gegenüber ganz analog wie das Ammoniak verhielt, so lag der Versuch nahe, das Methylthialdin auf eine ähnliche Weise darzustellen, wie Liebig und Wöhler das Thialdin erhalten hatten. Flückiger¹⁾ hatte bereits versucht, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung einer Verbindung von Methylamin und Acetaldehyd das Methylthialdin darzustellen, hatte indessen nur ein Oel von basischem Charakter erhalten,

¹⁾ Vierteljahrschr. f. Pharm. V, 215.

welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und dessen Studium er daher aufgab. Obwohl ich anfangs kein besseres Resultat erhielt als der genannte Forscher, so gelang es schliesslich doch, die Verhältnisse und Bedingungen aufzufinden, unter denen sich das Methylthialdin auf dem angedeuteten Wege mit Sicherheit in der gewünschten Reinheit und Krystallisationsfähigkeit bildet.

Versetzt man eine 10procentige, wässrige Aldehydlösung unter Abkühlung mit einem kleinen Ueberschuss concentrirter Methylaminlösung und leitet in die klare Flüssigkeit einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein, so beginnt dieselbe sich alsbald zu trüben und scheidet langsam ein Öl aus, das innerhalb weniger Stunden erstarrt und, darauf aus Alkohol umkrystallisirt, prächtige Nadeln von Methylthialdin in fast quantitativer Ausbeute ergibt. Die Darstellung des Methylthialdins wurde in dieser Weise wiederholt und stets mit dem gewünschten Erfolge vorgenommen, doch genügte die geringste Abänderung der Bedingungen, um statt der Krystalle ein Öl zu erhalten, dass durch kein Reinigungsmittel und selbst nicht mit Hilfe wohl ausgebildeter Krystalle von Methylthialdin zum Erstarren gebracht werden konnte, obwohl es in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Methylthialdin entsprach.

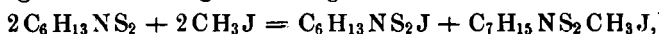
Die Bildung des Methylthialdins in der hier beschriebenen Weise und seine Eigenschaften schienen mit einer älteren Beobachtung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann ¹⁾ in Widerspruch zu stehen, auf welche mich dieser aufmerksam machte. Derselbe hatte bei der Behandlung des Thialdins mit Jodmethyl das jodwasserstoffsäure Salz einer quartären Base erhalten, der er die durch die Analyse bestätigte Zusammensetzung $C_7H_{15}NS_2HJ$ zuschrieb. Da die Eigenschaften dieser Verbindung sich mit denen der neuen keineswegs deckten, letztere vielmehr als eine quartäre Base nicht angesehen werden konnte, so wurde ich durch Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, die von ihm erhaltene Verbindung genauer zu untersuchen. Ich erhielt dieselbe in der an der citirten Stelle beschriebenen Weise dadurch, dass Thialdin in einem Gemisch von gleichen Volumen Jodmethyl und Aether gelöst und 24 Stunden stehen gelassen wurde. Die röthlich gefärbten Krystalle, die sich aus der Lösung in reichlicher Menge ausgeschieden hatten, wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so als eine weisse, in mikroskopischen Nadeln krystallisirte Substanz erhalten, die sich in Wasser nicht ganz leicht und erst beim Erwärmen vollständig löste. Während nun Hr. Prof. Hofmann angiebt, dass sich aus dieser wässrigen Lösung beim Versetzen derselben mit viel concentrirter Alkalilösung das jodwasserstoffsäure Salz der quartären Base unverändert abschied, beobachtete ich, dass schon auf Zusatz einiger Tropfen verdünnten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 103. 93.

Alkalis ein Niederschlag eintrat. Nach dem Abfiltriren wurde derselbe in heissem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten nahezu reines Methylthialdin auskrystallisirte, während sich aus der Mutterlauge auf Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure chlorwasserstoffsaures Thialdin abschied.

Das schwach alkalische Filtrat wurde nun mit viel concentrirter Kalilauge versetzt, um das etwa noch in der Lösung gebliebene Salz der quartären Base abzuscheiden. In der That trat allmählich eine Trübung ein, gleichzeitig machte sich indessen starker Aldehydgeruch bemerkbar, und es fand eine vollkommene Zersetzung statt. Obwohl also das jodwasserstoffsaurer Salz einer quartären Base aus der Lösung nicht abgeschieden werden konnte, so scheint sich doch ein solches in der Lösung zu befinden.

Nach alledem ist es wahrscheinlich, dass die Einwirkung des Jodmethyls auf das Thialdin nur zum Theil zur Bildung von jodwasserstoffsauerm Methylthialdin führt, während sie theilweise nach der folgenden Gleichung vor sich geht:



so dass sich neben jodwasserstoffsauerm Thialdin das Jodmethylat des Methylthialdins bildet. Es mag daran erinnert werden, dass diese unerwünschte Nebenreaction bei der Darstellung der Amine durch die Einwirkung der Jodalkyle auf Ammoniak sehr häufig eintritt.

Mit dieser Annahme lassen sich übrigens auch die von Hrn. Prof. Hofmann angegebenen Analysenresultate wohl vereinbaren, da ein Gemisch äquivalenter Mengen des jodwasserstoffsaueren Thialdins und Dimethylthialdins bei der Analyse dieselben Zahlen ergeben muss, wie eine Verbindung von einem Molekül Thialdin mit einem Molekül Jodmethyl.

Um die im Vorstehenden ausgesprochene Annahme zu prüfen, untersuchte ich die Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylthialdin. Eine Lösung dieser Substanz in einem Gemisch von gleichen Theilen Jodmethyl und Aether 1—2 Tage stehen gelassen, scheidet eine reichliche Menge rothgefärbter Krystalle ab, die, in siedendem, absolutem Alkohol gelöst, auf Zusatz von wasserfreiem Aether als weisses Krystallpulver niederfallen. Die Analyse ergab, dass die Substanz das erwartete, jodwasserstoffsaurer Dimethylthialdin war.

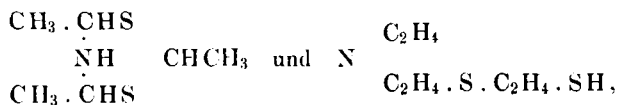
Ber. für $C_8H_{18}NS_2J$	Gefunden
C 30.09	29.78 pCt.
H 5.64	5.69 »

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und seine Lösung wird durch verdünntes Alkali nicht verändert. Auf Zusatz von viel concentrirter Alkalilösung dagegen fiel eine weisse, krystallinische

Masse nieder, die sich indessen fast augenblicklich unter Auftreten von Aldehydgeruch in eine braune Masse umwandelte. Mit Silberoxyd versetzt, zerfällt das jodwasserstoffsäure Dimethylthialdin vollständig unter Bildung von Schwefelsilber, so dass es nicht gelingt die freie Base abzuschneiden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einer concentrirten Barytlösung und erwärmt langsam, so scheidet sich unter Auftreten von schwachem Aldehydgeruch ein gelbbraun gefärbter Niederschlag ab, dem mittelst Salzsäure Methylthialdin entzogen werden kann. Diese Beobachtung bestätigt, dass in der That das jodwasserstoffsäure Dimethylthialdin zu dem Methylthialdin in derselben Beziehung steht, wie das Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin.

Durch diese Erkenntniss, die gleichzeitig beweist, dass das Methylthialdin eine tertiäre, das Thialdin eine secundäre Base ist, wird die Frage der Constitution des Thialdins ihrer Lösung erheblich näher gebracht. Denn wenn durch die Arbeiten Guareschi's¹⁾ bewiesen ist, dass die einzig discutirbaren Constitutionsformeln des Thialdins die folgenden sind:



so ist nunmehr nur die erste dieser Formeln dem Thialdin zuzuschreiben, welche auch schon früher von Erlenmeyer²⁾, Wislicenus³⁾, Erikson⁴⁾ u. A. als die wahrscheinlichste angenommen wurde.

490. R. F. Ruttan: Trimethyldiäthylamidobenzol.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Jahre 1872 machte A. W. Hofmann die Entdeckung, dass die halogenwasserstoffsäuren Salze der secundären, tertiären und quaternären Aniline bei hohen Temperaturen durch Wanderung der aliphatischen Gruppen aus dem Amidrest in den Benzolkern eine Umlagerung in die Salze der isomeren primären Basen erleiden. So wird beispielsweise das Jodhydrat des Methylanilins in das Jodhydrat des Toluidins verwandelt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 \cdot \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$.

¹⁾ Gazzetta Chimica 9, 75; Diese Berichte XI. 1692.

²⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 1867, 309.

³⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 420 und 424. ⁴⁾ Bull. soc. chim. 38, 129.