

III. Concent. 2.87 g Salzsäure
in 100 cbm.

A = 665.0. B = 7.22.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	— 0.50	— 0.0457
20°	0.67	0.653
30°	1.27	1.278
11°	0.53	0.592
12°	0.59	0.55

IV. Concent. 0.287 g Salzsäure
in 100 cbm.

A = 632.95. B = 5.73.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	— 1.30	— 1.24
20°	— 0.60	— 0.69
30°	0.03	0.04

Tübingen, im December 1887.

14. Richard Möhlau und C. W. Krohn: Ueber die Umwandlungen des Dimethylanilins und Monomethylanilins unter dem Einfluss des Schwefels.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Einwirkung des Schwefels auf aromatische Stickstoffverbindungen ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Man weiss aus den Arbeiten von Merz und Weith¹⁾, dass Anilin und Paratoluidin unter dem Einfluss des Schwefels bei höherer Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Thioanilin und das Thiotoluidin übergehen.

A. W. Hofmann²⁾ hat alsdann gezeigt, dass sich unter diesen Umständen die Anilide gewisser organischer Säuren in Verbindungen einer eigenthümlichen Körperklasse verwandeln, welche als Anhydroderivate von am Stickstoff durch Säureradikale substituirten Ortho-amidothiophenolen zu betrachten sind, »Thiazole«, wie sie neuerdings A. Hantzsch³⁾ genannt hat. Als Prototyp dieser Verbindungen sei das

»Methenylamidophenylmercaptan« $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} CH$ besonders erwähnt.

Aber nicht nur aromatische Amide und Anilide, auch ein secundäres Amin ist in ähnlicher Weise behandelt worden.

¹⁾ Diese Berichte IV, 384.

²⁾ Diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223; XX, 1798.

³⁾ Diese Berichte XX, 3118.

Bekanntlich gelangte A. Bernthsen ¹⁾, vom Diphenylamin ausgehend, zum Thiodiphenylamin $C_6H_5 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} C_6H_5$, der Muttersubstanz der Verbindungen der Methylenblaugruppe.

Angaben über die Wirkungsweise des Schwefels gegenüber secundären und tertiären aromatischen Aminen vom Typus des Monomethyl- und des Dimethylanilins sind in der Litteratur nicht vorhanden.

Bei früheren Arbeiten, welche sich um das Methylen-¹ gruppirten, war von dem Einen von uns gelegentlich festgestellt worden, dass Schwefel und Dimethylanilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung lebhaft auf einander einwirken, und dass sich dem Reactionproduct unschwer zwei scharf von einander verschiedene Substanzen entziehen lassen; eine mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen behaftete indifferente Verbindung und ein in physikalischer wie chemischer Beziehung an das Chinolin erinnerndes Oel.

Die damals zurückgestellte, weil nicht zu dem beabsichtigten Ziele führende Untersuchung, haben wir neuerdings gemeinschaftlich wieder aufgenommen und theilen im Folgenden zunächst die Resultate mit, welche die

I. Einwirkung des Schwefels auf das Dimethylanilin ergeben hat.

Nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen sind wir bei nachstehendem, die verhältnissmässig günstigsten Ausbeuten lieferndem Verfahren stehen geblieben.

500 g Dimethylanilin und 600—700 g Stangenschwefel wurden in einer Retorte am aufsteigenden Luftkühler, dessen abwärts geneigtes Ende in eine mit Alkohol gefüllte Vorlage tauchte, während 12 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das den Alkohol in regelmässigem Strom passirende Gas deutete auf einen gleichmässigen Reactionsverlauf in der Flüssigkeit hin, in welcher das eingetauchte Thermometer 289° anzeigte. Als sich nach Ablauf der oben angeführten Zeitdauer keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr bemerklich machte, wurde der Retorteninhalt direct der Destillation unterworfen und hierdurch eine 300 g betragende Menge eines von 210—345° siedenden gelbgefärbten mercaptanartig riechenden Oeles erhalten. In der Retorte blieb eine grösstentheils verkohlte, asphaltartige Masse zurück. Dieses Rohöl wurde mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.2, dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Aus der orangefarbenen warmen Flüssigkeit schied sich ein indifferentes Oel ab, welches alsbald zu Krystallen erstarrte. Von

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2896. — Ann. Chem. Pharm. 230, 77.

diesen wurde nach völligem Erkalten die saure Lösung durch Filtration getrennt. Letztere liess beim Uebersättigen mit Natronlauge ein basisches Oel fallen, welches im Wasserdampfstrom destillirt und dem wässrigen Destillat mit Aether entzogen wurde.

Obwohl die eben erwähnten Krystalle ihrer leichten Isolirbarkeit und namentlich zweifellosen Einheitlichkeit halber in erster Linie zur näheren Untersuchung einluden, haben wir uns dennoch zunächst mit der

Untersuchung des Oeles

beschäftigt, in der, wie sich herausstellte, richtigen Voraussetzung, dass die Zusammensetzung desselben uns die Erkenntniss der Natur der Krystalle erleichtern werde.

Die getrocknete ätherische Lösung liess das Oel nach dem Abdestilliren des Aethers wenig gefärbt zurück.

Dem schon durch die Basicität angezeigten Stickstoffgehalt gesellte die Natriumprobe noch einen beträchtlichen Schwefelgehalt hinzu. Aber es zeigte sich gleich bei der ersten Destillation, dass ein keineswegs einheitliches Product vorliege, konnten doch Fractionen vom Siedepunkt $200-220^{\circ}$, $220-228^{\circ}$, $228-231^{\circ}$ und $231-245^{\circ}$ erhalten werden; allerdings bildeten die beiden mittleren Fractionen die Hauptmenge. Die Umständlichkeit, welche die Trennung der hier offenbar vorhandenen verschiedenen Basen von einander zu bereiten versprach, wurde in sehr erwünschter Weise durch die Beobachtung beseitigt, dass die in der Fraction vom Siedepunkt $228-231^{\circ}$ schon in ziemlicher Reinheit enthaltene schwefelhaltige Verbindung ein durch seine grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes ferrocyanwasserstoffsaurer Salz zu bilden im Stande sei.

In der That gelang es durch Hinzufügen von Ferrocyankalium zu der verdünnten salzsauren Lösung des Basengemisches dieses Salz, wenn auch durch andere ferrocyanwasserstoffsaurer Salze verunreinigt, in Form eines sofort sich abscheidenden kryptokrystallinischen weissen Niederschlages zu erzeugen. Zur Reinigung wurde derselbe nacheinander mit warmem Wasser und warmem Alkohol digerirt und ausgewaschen und lieferte bei der Zersetzung mit Natronlauge nunmehr eine constant bei 230° siedende Flüssigkeit, welche die Analyse nach der Formel



zusammengesetzt erwies.

	Berechnet			Gefunden		
C	84	62.22	62.69	—	—	pCt.
H	5	3.70	4.07	—	—	»
N	14	10.38	—	10.75	—	»
S	32	23.70	—	—	23.67	»
	135	100.00				

Das in Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz enthielt:

Berechnet		Gefunden
für $[\text{C}_7\text{H}_5\text{NS} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$		
Pt	28.60	28.73 pCt.

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz ist gleichfalls analysirt worden. Es besitzt im Exsiccator getrocknet die Zusammensetzung



Berechnet		Gefunden
Fe	11.52	11.45 pCt.

Aus sehr viel siedendem Wasser lässt es sich, jedoch nicht ohne beträchtliche Zersetzung in Berlinerblau und Base, umkrystallisiren und erscheint dann in farblosen, denjenigen der entsprechenden Dimethylanilinverbindung ähnlichen, aber nicht so gut ausgebildeten Blättchen. Auch ist es in heissem Wasser ganz bedeutend schwerer löslich als das ferrocyanwasserstoffsäure Dimethylanilin, in Alkohol fast unlöslich, so dass es eben in Folge dessen aus einem Gemenge mit der correspondirenden Dimethylanilin-, Monomethylanilin- und Anilinverbindung leicht isolirt werden kann. Thatsächlich ist dies auch bei obiger Behandlung geschehen, denn die Begleiter der Base $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ liessen sich nach bekannten Methoden als Anilin, Monomethyl- und Dimethylanilin erkennen.

Quecksilberchlorid brachte in der salzsauren Lösung der Base einen weissen Niederschlag eines Quecksilberchloriddoppelsalzes hervor, welches aus heisser Salzsäure in harten, den Blättern des Farrenkrautes ähnlich gruppirten Krystallen anschoss.

Fügten wir diesen Kennzeichen noch die Existenz eines schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Jodmethyladditionsproductes hinzu, zogen wir die grosse Energie, mit welcher der Schwefel gebunden erschien, den chinolinähnlichen Geruch und den brennenden Geschmack in Betracht, so schwand uns alsbald jeder Zweifel an der Identität unserer Base mit A. W. Hofmann's Methenylamidophenylmercaptan.

Mit diesem theilt sie denn auch das charakteristische Verhalten gegenüber schmelzendem Kali, durch welches das Methenylamidophenylmercaptan bekanntlich in Ameisensäure und Amidophenylmercaptan zersetzt wird; letzteres aber oxydirt sich sehr leicht zu der entsprechenden Disulfidverbindung. Der Identitätsnachweis wurde uns wesentlich durch die grosse Liebenswürdigkeit des Hrn. A. W. Hofmann erleichtert, welcher die Güte hatte, dem Einen von uns auf seine Bitte ein Präparat dieses Disulfids aus seiner Sammlung zu übersenden.

Hinsichtlich der Ausbeute an Methenylbase sei bemerkt, dass aus 500 g Dimethylanilin 50 g oder 10 pCt. erhalten wurden, ein Resultat,

welches in Berücksichtigung einer eigenthümlichen weiter unten beschriebenen Zersetzung der bei der Reaction nebenbei entstehenden krystallisirten Verbindung noch verbessert werden kann.

Es dürfte zu erwägen sein, ob sich diese Darstellungsmethode der Methenylbase aus dem jetzt so leicht zugänglichen Dimethylanilin nicht zu einer solchen des Amidophenylmercaptans erweitern liesse.

Nachdem somit das Oel als ein Gemisch von Methenylamidophenylmercaptan, Anilin, Monomethyl- und Dimethylanilin erkannt worden war, wandten wir uns der

Untersuchung der Krystalle

zu. Die durch Salzsäure aus dem Rohöl abgeschiedenen und unter den oben angegebenen Bedingungen in einer Menge von 40 g erhaltene krystallinische Verbindung war durch eine unangenehm riechende, anhaftende Verunreinigung gelblich gefärbt. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig wurden farblose, Stickstoff und Schwefel enthaltende Prismen gewonnen, die, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse der Formel



entsprechende Werthe ergaben.

	Berechnet		Gefunden				
C	96	53.04	53.21	53.43	—	—	pCt.
H	7	3.87	4.39	4.36	—	—	»
N	14	7.73	—	—	8.01	—	»
S	64	35.36	—	—	—	35.49	»
	181	100.00					

Die Substanz besitzt weder basische noch saure Eigenschaften. Sie ist in Wasser unlöslich, jedoch mit Wasserdämpfen flüchtig; in Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, in Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme jedoch ebenfalls leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ist sie ziemlich schwer löslich und wird aus letzterem Mittel in glänzenden, scheinbar monoklinen, feldspathähnlichen Krystallen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 88—89°, der Siedepunkt oberhalb der Thermometergrenze, indessen niedrig genug, die Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf zu ermöglichen.

Dieselbe ergab nach dem Luftverdrängungsverfahren entsprechend obiger Formel

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	6.27	6.59

Hiernach unterscheidet sich diese Verbindung von dem Methenylamidophenylmercaptan, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$, durch ein Plus von CH_2S . Sie

würde in letzteres übergeführt werden können, wenn sich dieses Plus eliminiren liesse. Dies ist nun in der That durch die Einwirkung des Schwefels möglich.

Als 2 Gewichtstheile der Verbindung mit 1 Gewichtstheil Schwefel einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt wurden, entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es destillirte Schwefelkohlenstoff, welcher sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften, als auch durch die Umwandlung in Kupferxanthogenat und in Rhodanammonium als solcher erkannt wurde. Der Rückstand lieferte bei der Destillation ein gelbes Oel, aus welchem sich durch Salzsäure etwas unveränderte Substanz abschied, während das gebildete Methenylamidophenylmercaptan gelöst blieb und nach der Isolirung durch den Siedepunkt 230^0 und durch eine Platinbestimmung in dem Platindoppelsalz identificirt wurde.

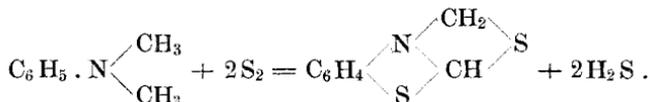
Berechnet	Gefunden
für $(C_7H_5NS \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt 28.60	28.70 pCt.

Somit macht sich der Einfluss des Schwefels auf den Körper $C_8H_7NS_2$ im Sinne der Gleichung:

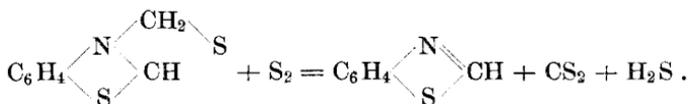


geltend.

Nicht unerwähnt möge bleiben, dass sich in dem als Vorlage für die bei der Wechselwirkung zwischen Schwefel und Dimethylanilin entweichenden Gase dienenden Alkohol eine erhebliche Menge Schwefelkohlenstoff gelöst vorfand, dessen Entstehung jedenfalls auf dieselbe Reaction zurückzuführen ist. Erscheint dieser Auffassung gemäss der Körper $C_8H_7NS_2$ demnach als das primäre, das Methenylamidophenylmercaptan als das secundäre Reactionsproduct, so wird auch der Schluss berechtigt sein, dass die für letzteres charakteristische Atomgruppierung in ersterem schon vorhanden ist, und die erste Phase der Einwirkung des Schwefels auf das Dimethylanilin verläuft alsdann nach der Gleichung:



Der so constituirten Verbindung wird in zweiter Phase Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel unter Bildung von Methenylamidophenylmercaptan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff entzogen.

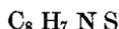


Mit dieser Constitutionsformel des Körpers $C_8H_7NS_2$ erscheint durchaus im Einklang stehend die Widerstandsfähigkeit derselben gegenüber nascirendem Wasserstoff, wie auch gegen rauchende Salzsäure und Jodwasserstoffsäure bei 200° .

Die Stabilität der Verbindung wird jedoch hinfällig, sobald letztere mit Salpetersäure zusammengebracht wird, welche sie lebhaft angreift. Der sich dabei abspielende Process nahm den glattesten Verlauf, als 5 g der pulverisirten Krystalle allmählich in ein Gemisch von 15 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.4 und 10 g Wasser eingetragen und dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur 30° nicht überstieg. Unter heftiger Entwicklung von Stickstoffdioxyd lösten sich dieselben vollständig auf. Die klare Lösung ergab beim Abdampfen auf dem Wasserbade farblose Nadeln eines Nitrates; daneben fand sich freie Schwefelsäure gebildet vor. Wir haben die Menge derselben in einem besonderen Versuch bestimmt und gefunden, dass sie annähernd einem Atom Schwefel entspricht, welches dem Körper $C_8H_7NS_2$ entzogen worden ist.

	Berechnet	Gefunden
S	17.68	16.63 pCt.

War dieser Austritt des Schwefelatoms nach der Gleichung $C_8H_7NS_2 + 7HNO_3 = C_8H_7NS.HNO_3 + H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ erfolgt, so lag dem Nitrat eine Base von der Zusammensetzung



zu Grunde. Wir haben diese Vermuthung durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt gefunden, welches aus der heissen salzsauren Lösung in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen krystallisirte.

Der Formel $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$ entsprechen die Werthe

	Berechnet		Gefunden	
C	192	27.15	27.33	— pCt.
H	16	2.26	2.51	— »
N	28	3.96	—	— »
S	64	9.05	—	— »
Cl	213	30.11	—	— »
Pt	194.3	27.47	—	27.47 »
	707.3	100.00		

Auch ein Quecksilberchloriddoppelsalz konnte aus heisser wässriger Lösung in Nadeln krystallisirend erhalten werden.

Die Zusammensetzung C_8H_7NS besitzt das nächst höhere Homologe der Methenylbase, das Aethenylamidophenylmercaptan; wir waren einen Augenblick geneigt, die beiden Verbindungen für identisch zu

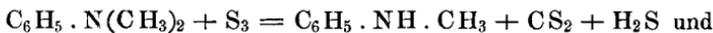
halten. Aber schon das Misslingen des Versuches, diese so wohl charakterisirte und beständige Base aus einem der Salze abzuscheiden, belehrte uns, dass wir ein Isomeres dieses Körpers vor uns hatten. Wie hätte auch aus einer Verbindung von der muthmaasslichen Consti-

tution $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH \end{array} S$ durch einfache Elimination von Schwefel

ohne Annahme einer höchst unwahrscheinlichen Atomverschiebung Aethenylamidophenylmercaptan entstehen können? Viel näher liegt die Vermuthung, dass der Austritt des Schwefels die gegenseitige Absättigung der beiden freien Kohlenstoffvalenzen zur Folge hat, und

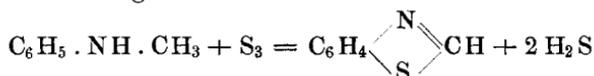
unsere Base demnach die Constitution $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH \end{array}$ besitzt. Wir sind noch mit Versuchen beschäftigt, die diese Hypothese unterstützen sollen.

Noch bleibt das Auftreten von Monomethylanilin und Anilin zu erklären übrig. Dasselbe ist offenbar auf eine Zersetzung und successive Abspaltung der Methylgruppen des Diaethylanilins zurückzuführen, welche entweder in Form eines Mercaptans, (daher der mercaptanartige Geruch), oder als Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff entweichen.



Thioanilin wird der hohen Reactionstemperatur wegen nicht entstehen können.

Erschien somit der Reactionsmechanismus zur Genüge beleuchtet, so harrete doch eine Frage noch der Beantwortung, nämlich die, ob nicht das Methenylamidophenylmercaptan seine Entstehung zum Theil der Einwirkung des Schwefels auf das gebildete Monomethylanilin gemäss der Gleichung



verdanke.

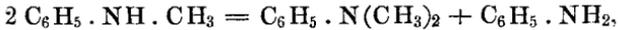
Aus diesem Grunde untersuchten wir die

II. Einwirkung des Schwefels auf das Monomethylanilin

Entsprechend dieser Gleichung wurden 100 g Monomethylanilin und 100 g Schwefel, wie im vorigen Abschnitt näher beschrieben, während 10 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Bild des Reactionsverlaufes war ganz dasselbe. Es wurden 60 g Rohöl, und aus

diesem 10 g der krystallinischen Verbindung $C_8H_7NS_2$ neben Methenylamidophenylmercaptan, Anilin und unverändertem Monomethylanilin gewonnen.

Obwohl dieses Ergebniss obige Fragestellung nicht entschieden widerlegt, so ist es der in ihr enthaltenen Annahme doch auch nicht günstig, denn die Bildung des Körpers $C_8H_7NS_2$ ist nur bei Anwesenheit von Dimethylanilin möglich. Dieses aber kann man sich aus zwei Molekülen Monomethylanilin neben Anilin gebildet denken.



und der übrige Process verläuft alsdann in vorstehend erörtertem Sinne.

Schliesslich sei erwähnt, dass Diäthylanilin von Schwefel zwar unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan angegriffen wird, dass aber das vermuthete Auftreten von Aethenylamidophenylmercaptan nicht beobachtet werden konnte.

Von theoretischem Interesse ist der von uns erbrachte Nachweis, dass, wenn im Anilinmolekül das eine oder beide Amidwasserstoffe durch Methyl ersetzt sind, der Schwefel auf dasselbe unter Bildung thiazolartiger Verbindungen einwirkt, und dass derselbe A. W. Hofmann's Untersuchungen gemäss zum Stickstoff in die Orthostellung tritt.

Dresden, den 7. Januar 1888.

Organisches Laboratorium des Polytechnicums.

15. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl auf den ersten Blick wenige chemische Prozesse so einfach scheinen, wie derjenige der Bildung von Schwefelsäure in dem Bleikammersystem, so beweist doch schon die weitschichtige Literatur dieses Gegenstandes, dass man darüber verschiedener Ansicht sein kann. Immerhin hatten bis auf die neueste Zeit alle Forscher, welche über die Theorie des Bleikammerprocesses arbeiteten, stets angenommen, dass hierbei nur diejenigen Körper in Betracht zu ziehen seien, welche in der Bleikammer wirklich gefunden werden, also die Oxyde des Stickstoffs und die Nitrosylschwefelsäure, die »Bleikammerkrystalles«.

In neuester Zeit ist nun aber von Raschig (Ann. Chem. Pharm. 241, S. 242) eine ganz eigenartige Theorie aufgestellt worden,