

380. E. Holzmann: Ueber die Thioderivate einiger secundärer und tertiärer aromatischer Amine.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Wie ich unlängst mitgetheilt habe¹⁾, wirkt der zweifache Chlorschwefel auf das Dimethylanilin ganz nach Art des gewöhnlichen Chlorschwefels ein, also in der Hauptsache unter Bildung eines Thiodimethylanilins.

Offenbar die gleiche Base ist übrigens von Tursini schon vor einigen Jahren²⁾ aus dem persulfocycansäuren Anilin durch Erhitzen dargestellt und als »Tetramethylthioanilin« beschrieben worden.

Tursini erhielt diese Thioverbindung in Krystallen von zunächst gelblicher Färbung, welche beim Umkrystallisiren nicht verschwand, sich aber durch ein Reductionsgemisch (Zinnsalz und Salzsäure) entfernen liess, wobei etwas Schwefelwasserstoff entwich.

Versuche, mein in lichtgelben Nadeln krystallisirtes Thiodimethylanilin nach obigem Verfahren zu entfärben, waren, obschon sich gleichfalls etwas Schwefelwasserstoff bildete, doch ohne allen Erfolg; auch der Schmelzpunkt der Verbindung blieb nach wie vor 123.5°, während Tursini für sein Präparat 125° angiebt.

Ich habe bereits früher (l. c.) erwähnt, dass Silbernitrat auf das Thiodimethylanilin entschwefelnd einwirkt.

Hierbei entsteht ein:

Oxydimethylanilin.

Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Thiodimethylanilin, der man etwas Ammoniak beifügte, um bei der Entschwefelung sich bildende Salpetersäure zu neutralisiren, wurde eine ebenfalls alkoholisch-ammoniakalische Lösung von 2 Mol. Silbernitrat gesetzt.

Anfangs, bei gewöhnlicher Temperatur, färbt sich die Flüssigkeit sehr wenig braun, erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich viel Schwefelsilber aus und nach circa einstündigem Kochen ist die Entschwefelung vollständig.

Das Filtrat vom Silbersulfid bildete eine dunkelbraune Flüssigkeit, die stark eingedampft wurde. Beim Erkalten krystallisirten braungefärbte Nadelchen aus.

Ich habe alles in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle versetzt und erhitzt. Die Entfärbung der Lösung bot ziemliche Schwierigkeiten; sie ist erst durch wiederholtes Kochen mit frischer Thierkohle, unter jeweilen darauf ausgeführter Filtration, vollständig gelungen. Auf Zusatz von Ammoniak zur farblosen Flüssig-

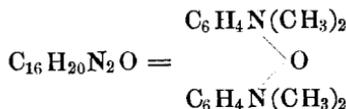
¹⁾ Diese Berichte XX, 1640.

²⁾ Diese Berichte XVII, 587.

keit entsteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Ich habe denselben mit Wasser gut gewaschen und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schon die erste Krystallisation lieferte farblose, ziemlich grosse, sternförmig gruppirte Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 119° .

Beförderlich wird so verfahren, dass man zur warmen alkoholischen Lösung des Oxykörpers etwas Wasser setzt; es scheiden sich bald und reichlich schöne Nadelchen aus.

Das Analyseergebniss stimmte auf die Formel eines Monoxydimethylanilins:



	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.04 pCt.
H	7.81	7.90 »
N	10.94	11.51 »

Offenbar hat folgende Reaction stattgefunden:



Ich erhielt auf 4 g Thiodimethylanilin 3.40 g Schwefelsilber statt 3.90 g, und geht somit die Entschwefelung ziemlich glatt vor sich.

Die reine Base ist luftbeständig. Sie schmilzt bei 119° zu einer klaren Flüssigkeit, entlässt gegen $220-240^{\circ}$ geringe Mengen eines nach Dimethylanilin riechenden Oels, später tritt zunehmende Dunkel-färbung, sowie ein zähflüssiger Zustand ein, und zuletzt — weit oberhalb 300° — bläht sich die Substanz plötzlich stark auf und verkohlt vollständig.

In Wasser ist das Monoxydimethylanilin gar nicht, in kaltem Weingeist, Aether oder Benzol nur spärlich löslich, dagegen erheblich in den warmen Flüssigkeiten.

Von concentrirten und verdünnten Säuren wird die Oxybase leicht aufgenommen, aber ihre Salze krystallisiren nicht und hinterbleiben beim Abdunsten der Lösungen über concentrirter Schwefelsäure als dicke Syrupe.

Nur ein Platindoppelsalz und Pikrat konnten in festem Zustande erhalten werden.

Platindoppelsalz.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren, weingeistigen Lösung des Oxydimethylanilins in hellgelben, scheinbar amorphen, doch mikrokrySTALLINISCHEN Flocken ab, welche mit Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Der Platingehalt der exsiccatorgetrockneten Substanz entspricht denjenigen nach der Formel: $O[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2H_2PtCl_6$.

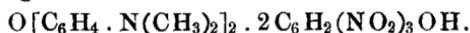
	Berechnet	Gefunden
Pt	29.88	29.63 pCt.

Das Chlorplatinat löst sich nicht in kaltem, nur schwer in heissem Alkohol und spärlich unter brauner Farbe in kochendem Wasser.

Pikrat.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Monoxybase mit Pikrinsäure, so entsteht sofort ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag.

Pikrinsäuregehalt nach Formel:



	Berechnet	Gefunden
	64.14	64.31 pCt.

Das Pikrat schmilzt unter Bräunung bei 150^0 . In kaltem Alkohol und Benzol löst es sich nur spärlich, in warmem Alkohol reichlich und leicht in warmem Benzol, aus dem es in kleinen Nadeln anschießt. Kochendes Wasser wirkt dissociirend.

Auf Platinblech erhitzt, verpufft das Pikrat unter Ausstossen gelber Dämpfe und lässt viel Kohle zurück.

Die beste Ausbeute an Monoxydimethylanilin, 50 pCt. vom Gewicht der angewandten Thiobase, erhielt ich bei einstündigem Erwärmen dieser mit Silbernitrat in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Bei längerer Operationsdauer entstehen dunkle, unerquickliche, secundäre Producte, und die Ausbeute an Oxybase geht sehr zurück.

Nitrirung und Bromirung des Oxydimethylanilins.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder von Kaliumnitrat und concentrirter Schwefelsäure bei guter Kühlung auf das Monoxydimethylanilin, dann Wasserzusatz u. s. w. erhielt ich einen zähflüssigen, gelben Nitrokörper, der sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiren liess.

Dieser Körper lieferte bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine braune bis schwarze ölige Base, welche aus ihrer Lösung in Alkohol durch Chlorwasserstoff als ein festes, braunes Salz gefällt wurde, das jedoch bald in eine zähe und ganz dunkle Masse überging.

Brom und Oxydimethylanilin reagiren wohl leicht, aber nicht in der gewünschten Weise. Setzt man zu der Lösung der Oxybase in Schwefelkohlenstoff langsam Brom, so scheidet sich sofort ein tiefbrauner, amorpher Körper aus, der aus den üblichen Lösungsmitteln, als Alkohol, Benzol oder Petroläther, nicht krystallisirt oder gereinigt werden konnte.

Bei einem andern Versuch wurde ein mit Bromdampf beladener Luftstrom langsam durch eine gut gekühlte Schwefelkohlenstofflösung des Oxydimethylanilins geleitet. Es schied sich die nämliche tiefbraune, amorphe Substanz aus. In Eisessiglösung verlief die Reaction nicht besser.

Zersetzung von Monoxydimethylanilin mit concentrirter Salzsäure.

Obige Substanzen sind 5 Stunden auf 200° erhitzt worden. Die schwarze, theilweise feste, theilweise flüssige Masse war von weissen, feinen Krystallen durchsetzt. Beim Oeffnen des Rohres fand sich ziemlicher Druck vor, und das ausströmende Chlormethyl färbte eine Flamme ausgesprochen grün.

Der dunkle Rohrinhalt wurde mehrmals mit verdünnter, warmer Salzsäure ausgezogen, die Lösung stark eingedampft und mit überschüssiger Natronlauge vermischt. Es schieden sich nach Anilin riechende Oeltropfen aus, die sich als solches erwiesen. Mit Chlorkalk trat die bekannte Violettfärbung ein; auch erhielt ich mit Essigsäureanhydrid die charakteristisch blättrig krystallisirte Acetylverbindung mit dem Schmelzpunkt bei 112—113°. Ungelöst blieb im Versuchsrohr eine kohleartige, harte Masse.

Thiodiäthylanilin.

Ebenso heftig wie auf das Dimethylanilin wirkt der zweifach Chlorschwefel auch auf die entsprechende Diäthylverbindung ein. Die Reaction muss durch ein Verdünnungsmittel — Benzol oder besser Petroläther — gemässigt werden.

Ich löste Diäthylanilin und Chlorschwefel im Verhältniss von 4 Molekülen auf circa 1 Molekül, je im 8—9 fachen Volumen Petroläther, kühlte gut und setzte letzere Lösung in kleinen Portionen zur ersteren. Sofort schied sich eine gelbgrüne, flockige Masse aus, die bei Zusatz von allem Sulfodichlorür schön grün wurde.

Mittelst der Pumpe wurde der Niederschlag von beigemengtem Petroläther befreit. Derselbe, in der Hauptsache eine Mischung von Schwefelbase und salzsaurem Diäthylanilin, färbt sich beim Liegen an der Luft rasch dunkel, wird zäh und verschmiert.

Ich habe ihn daher sofort mit überschüssiger Salzsäure behandelt, in der er sich nahezu vollständig löste. Beim Uebersättigen mit Alkali bildete sich ein dickölgiger Niederschlag.

Das noch unveränderte Diäthylanilin ist nach Zugabe von viel Wasser durch anhaltendes Kochen entfernt worden. Unflüchtig war ein gelbes Oel, welches beim Erkalten nicht vollständig erstarrte.

Am besten wird diese Substanz von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines feinen Drahtnetzes getrennt, dann mit etwas warmem Weingeist ausgezogen, welcher schmierige Theile entfernt und einen nicht mehr intensiv gelb tingirten und ganz festen Körper zurücklässt.

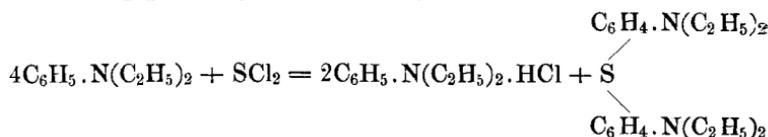
Ich habe diesen Körper in warmem Weingeist gelöst und mit Thierkohle andauernd gekocht. Das hellgelb gefärbte Filtrat schied beim Erkalten viele krystallinische Flocken ab, die beim Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, abermals mit Benützung von Thierkohle, in gelbliche, einheitlich nadelige und sternförmig gruppirte Krystalle übergingen. Diese schmolzen unveränderlich bei 79.5—80°.

Ihre Analyse stimmte auf ein Monothiodiäthylanilin:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	73.18	72.55	—	pCt.
H	8.54	8.79	—	»
S	9.74	—	10.22	»

Bildungsgleichung der Thiodiäthylbase:



Das Thiodiäthylanilin löst sich gar nicht in Wasser, spärlich in kaltem, aber reichlich in warmem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlebildung.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Thiodiäthylanilins liessen sich nicht krystallisiren; sie blieben aus ihren Lösungen über Schwefelsäure als dicke Oele zurück und färbten sich bald braun.

Dagegen bilden das Chlorplatinat und Pikrat feste, scheinbar amorphe aber in der That mikrokrystallinische Körper.

Platindoppelsalz.

Durch Platinchlorid entsteht in der Lösung der Thiobase in salzsäurehaltigem Alkohol sofort ein gelber, flockiger Niederschlag, der mit Alkohol und Aether gewaschen wurde.

Der Platingehalt der bei 100° getrockneten Verbindung entsprach demjenigen nach der Formel: $S[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$.

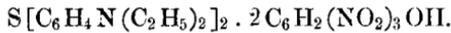
	Berechnet	Gefunden
Pt	26.28	25.97 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich in Wasser gar nicht, sehr spärlich in Alkohol. Bei circa 150° färbt es sich braun.

Pikrinsaures Thiodiäthylanilin.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und von Pikrinsäure werden trübe und scheiden beim Stehen einen krystallinischen gelben Körper aus, den ich durch Krystallisation aus heissem Alkohol in schwefelgelben, glänzenden, feinen Nadelchen erhalten habe. Diese schmelzen unter Dunkelfärbung bei 175°.

Pikrinsäuregehalt nach Formel:



Berechnet	Gefunden
58.17	58.33 pCt.

Mit heissem Wasser dissociirt sich das Pikrat. Alkohol, Aether und Benzol lösen es nur wenig in der Kälte und mässig bei Siedehitze.

Auf Platinblech erhitzt, verpufft es unter Bildung gelber Dämpfe.

Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Monothiodiäthylanilin betrug circa 40 pCt. vom Gewicht des angewandten Dialkylanilins.

Mehr oder weniger Chlorschwefel zu nehmen als Eingangs mitgetheilt wurde, erwies sich als nachtheilig.

Oxydiäthylanilin.

Silbernitrat wirkt auf Thiodiäthylanilin ähnlich ein, wie auf die Methylverbindung, also unter Bildung von Oxydiäthylanilin und Schwefelsilber.

Angewandt alkoholisch-ammoniakalische Lösungen, die doppelt moleculare Menge Silbernitrat und Wasserbadwärme. Nach einer Stunde war die Entschwefelung vollständig. — Das braungefärbte Filtrat vom Schwefelsilber lieferte, stark eingeengt, kurze dunkle Nadelchen. — Ich setzte zum gesammten Rückstande verdünnte Salzsäure und verfuhr im Uebrigen, wie bei der Reindarstellung des Oxydimethylanilins (s. l. c.). Die schliesslich hellgelb erhaltene saure Lösung der Oxydiäthylbase schied mit Ammoniak gelbliche Flocken aus, die beim Umkrystallisiren aus warmem Weingeist mit etwas Thierkohle zuerst in lichtgelb gefärbte und bei wiederholter Krystallisation in farblose Nadeln übergingen. Durch etwas zur alkoholischen Lösung gesetztes Wasser wird die Krystallisation sehr beschleunigt.

Analysenergebniss gemäss Ausdruck: $\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	76.92	76.44	76.65 pCt.
H	8.98	8.88	8.86 »
N	8.98	9.02	— »

Das Oxydiäthylanilin schmilzt bei 89°, bräunt sich um circa 200°, wird gegen 250° zähflüssig und verkohlt dann plötzlich unter Ausstossen gelber, brenzlich riechender Dämpfe. In Wasser ist dieser

Oxykörper unlöslich. Von Alkohol, Aether und Benzol wird er in der Kälte nur spärlich, aber beim Erhitzen leicht gelöst.

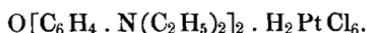
Ganz reines Oxydiäthylanilin ist luftbeständig, wogegen anderes Präparat sich nach und nach dunkel färbte.

Verschiedene Salze der Oxydiäthylbase — so diejenigen mit Salzsäure und Schwefelsäure — wurden nur als Syrupe erhalten; dagegen sind das Pikrat und Platindoppelsalz feste, mikrokrystallinische Körper.

Platindoppelsalz.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des Oxydiäthylanilins in salzsäurehaltigem Weingeist entsteht sofort ein gelber, flockiger Niederschlag. Derselbe wurde mit Alkohol und Aether gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet.

Sein Metallgehalt entsprach der Formel:



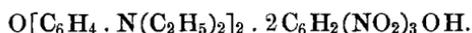
	Berechnet	Gefunden
Pt	26.91	27.01 pCt.

Das Chlorplatinat zersetzt sich wenig oberhalb 100°. In warmem Alkohol und Aether ist es spärlich löslich.

Pikrat.

Vermischte Lösungen der Base und von Pikrinsäure in Alkohol oder Eisessig erzeugen sofort einen gelben, fein krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol rein krystallisiert wurde.

Die Pikrinsäurebestimmung führt zur Formel:



	Berechnet	Gefunden
	59.48	59.16 pCt.

In heissem Alkohol, Petroläther oder Eisessig ist das Pikrat nur spärlich, in den kalten Flüssigkeiten kaum löslich. Bei 140° bräunt es sich, aber es schmilzt erst gegen 174° zu einem dunklen, leicht beweglichen Liquidum, welches bei weiterer Temperaturerhöhung zähe und schwarz wird. Auf dem Platinblech verpufft das Pikrat.

Die Ausbeute an Oxydiäthylanilin bei verschiedenen Versuchen war eine verschiedene; sie hängt von der Zeitdauer des Erwärmens ab. Bei zu langer Dauer tritt Verschmierung ein, bei zu kurzer ist die Entschwefelung nicht vollständig. Am besten wird die oben angegebene Zeit eingehalten; ich erhielt so 45—50 pCt. Oxybase vom Gewicht des Thiodiäthylanilins.

Dithiodiphenylamin.

Zweifach und einfach Chlorschwefel wirken auch auf das Diphenylamin leicht ein.

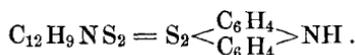
Zuerst die Versuche mit dem einfachen Chlorschwefel.

Ich habe zu einer Lösung von 10 g Diphenylamin in überschüssigem Petroläther langsam und bei guter Kühlung eine ebensolche Lösung von 2.5 g des Chlorschwefels (moleculares Verhältniss 3 : 1) gesetzt. Sofort schied sich ein gelber flockiger Körper ab, den ich an der Saugpumpe abfiltrirte. Dieser Körper färbte sich wohl an der Luft grünlich, aber er wurde nicht zähflüssig und verschmierte nicht wie die Niederschläge aus Lösungen des Dimethyl- und Diäthylanilins.

Am besten wird der grünliche Körper in Benzol gelöst, mit Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler anhaltend gekocht. Man filtrirt heiss. Das Filtrat scheidet beim Erkalten die erwartete und nur wenig lösliche Dithioverbindung in feinen, kleinen gelben Nadeln aus, welche direct und nach dem Umkrystallisiren bei 59 bis 60° schmelzen. — In der Mutterlauge der ersten Krystallisation befindet sich salzsaures Diphenylamin und noch eine kleine Menge obiger Substanz.

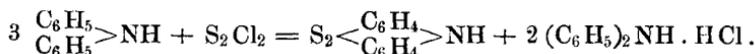
Das Dithiodiphenylamin lässt sich unschwer auch so reinigen, dass man zur benzolischen Lösung der rohen Verbindung in kleinen Portionen Petroläther setzt. Dieser fällt zuerst eine grüne schmierige Masse — in der Hauptsache eine Mischung von salzsaurem Diphenylamin mit etwas Dithiosubstanz — und scheidet darauf, im Ueberschuss angewandt, aus dem Filtrat ein gelbes Pulver ab, welches aus heissem Benzol in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 59—60° krystallisirt.

Die Analyse des Präparats stimmte auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.34	61.82	—	
H	3.94	4.23	—	>
S	27.71	—	27.41	>

Offenbar entsteht das Dithiodiphenylamin im Sinne der Gleichung:



Das Dithiodiphenylamin löst sich nicht in Wasser, nur sehr spärlich in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol, aber reichlich in den erhitzten Flüssigkeiten. — Bei hoher Temperatur verkohlt die Dithioverbindung und entwickelt viel Schwefelwasserstoff.

Chlorwasserstoff fällt aus deren Lösung in wasserfreiem Benzol nur einen grünlichen Syrup.

Die salzsaure alkoholische Lösung der Thioverbindung giebt mit Platinchlorid einen tief schwarzen Niederschlag, und ebenso ist das pikrinsaure Salz ein wenig erquicklicher, schmutzig gelbgrüner Körper.

Die Ausbeute an Dithiodiphenylamin liess immer zu wünschen übrig. Sie betrug höchstens und nur bei der Schwefelung unter guter Kühlung 30 pCt. vom angewandten Diphenylamin.

Giebt man den einfachen Chlorschwefel rasch zu und ohne zu kühlen, so färbt sich die Reactionsmasse dunkler, es entsteht dann als Hauptproduct Monothiodiphenylamin und nicht die Dithioverbindung. Dieser Umstand mag die Ursache gewesen sein, dass Bernthsen nur ein einfach geschwefeltes Diphenylamin erhielt.

Thiodiphenylamin.

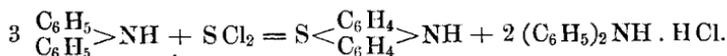
Diphenylamin und zweifach Chlorschwefel wurden im Verhältniss von 3 : 1 Molekül in Benzol gelöst, gut gekühlt und langsam zusammengebracht. Alsbald entstand ein hellgrüner, später dunkelgrün werdender, flockiger Niederschlag, den ich an der Saugpumpe abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Alkohol aufgenommen habe. Die ziemlich dunkle Lösung schlug beim Kochen mit Thierkohle ins Gelbe um; sie lieferte nach genügender Concentration gelbe kleine Blättchen, welche aus Alkohol nochmals umkrySTALLISIRT und fast farblos erhalten wurden.

Dieser Körper schmilzt bei 180° und siedet gegen 370° genau so wie das Thiodiphenylamin, welches Bernthsen¹⁾ aus dem Diphenylamin sowohl mit Schwefel, als auch mit einfach Chlorschwefel dargestellt hat.

Dass in der That diese Verbindung $S(C_6H_4)_2.NH$ entstanden war, bestätigte folgende Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	15.68 pCt.

Bildungsgleichung des Thiodiphenylamins:



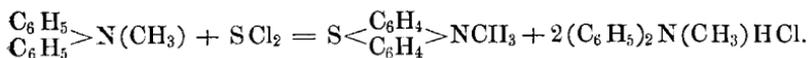
Die Ausbeute an Thiodiphenylamin betrug nur 15—20 pCt. vom Gewicht des Diphenylamins oder 41—45 pCt. der theoretischen Menge. Abgesehen von unverändertem Diphenylamin enthielten die verschiedenen Mutterlaugen dunkle, unerquickliche und nicht näher untersuchte Producte.

¹⁾ Annal. d. Chem. 230, 75.

Methylthiodiphenylamin.

Methyldiphenylamin und zweifach Chlorschwefel wirken heftig auf einander ein.

Vorversuche ergaben als vortheilhaft, auf 1 Molekül des Chlorschwefels 3 Moleküle Methyldiphenylamin anzuwenden im Sinne der Gleichung:



Ich vermischte die Methylbase und ebenso den Chlorschwefel mit dem circa 9 fachen Volumen Petroläther und setzte in solcher Lösung bei guter Kühlung zu 10 g der ersten Verbindung langsam unter tüchtigem Schütteln 2 g der zweiten.

Auf Zusatz der Chlorschwefellösung schieden sich sofort voluminöse, gelbe, später bräunlich werdende Flocken aus. Der an der Saugpumpe abfiltrirte, gewaschene und dann getrocknete Niederschlag wurde vom eingemischtem salzsauren Methyldiphenylamin mit salzsäurehaltigem Wasser befreit. Ich suchte den braunen Rückstand in kochendem Alkohol aufzunehmen, in dem sich aber die Hauptsubstanz als fast unlöslich erwies, während alle Schmierer gelöst wurden. Die in der Wärme flüssige Substanz erstarrte beim Erkalten zu einem vollständig harten und schwefelgelben, im Innern fein krystallinischen Körper.

Dieser Körper löste sich unschwer in einer kochenden Mischung von Benzol und Alkohol und krystallisirte daraus in feinen hellgelben Nadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkt 78—79°.

Seine Analyse stimmte auf ein Monothiomethyldiphenylamin: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS} = \text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$.

Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	73.24	73.04	73.07	—	—	pCt.
H	5.16	5.70	5.67	—	—	»
N	6.57	—	—	6.32	6.21	»
S	15.03	14.98	—	—	—	»

Der Krystallisations- und Schmelzverhältnisse des Methylthiodiphenylamins ist bereits gedacht worden. Stark erhitzt, färbt sich diese Verbindung braun, stösst gelben Dampf im Begleit von Schwefelwasserstoff aus, wird endlich über 360° schwarz und verkohlt.

Das Methylthiodiphenylamin löst sich gar nicht in Wasser, nur sehr spärlich in kochendem Alkohol und Aether, aber verhältnissmässig leicht in warmem Benzol.

Durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird die Thioverbindung unschwer aufgenommen, aber die Lösungen lassen beim Abdunsten nur syrupöse Substanzen zurück, welche auch nach längerem

Stehen im Exsiccator nicht erstarren. Sogar aus der Lösung der Thiobase in wasserfreiem Benzol fällt trockener Chlorwasserstoff kein festes sondern syrupöses Salz. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base eine schwarze, amorphe Fällung. Pikrinsäure giebt ein gelbbraunes theils festes, theils flüssiges Salz. Silbernitrat ist auf den Thiokörper ohne Einwirkung.

Mein Methylthiodiphenylamin stimmt mit der von Bernthsen¹⁾ aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Holzgeist dargestellten Verbindung nicht überein. Diese Verbindung löst sich leicht in kochendem Alkohol, schmilzt um circa 20⁰ höher, bei 99.3⁰, und destillirt, im Gegensatz zu meinem Präparat, beinahe unzersetzt über u. s. w., so dass keinesfalls identische sondern nur isomere Körper vorliegen.

Möglicherweise ist der Schwefel in der neuen Thioverbindung als Ursache der Isomerie nicht ausschliesslich an aromatischen Kohlenstoff gebunden, sondern nur halb und andererseits halb an den Kohlenstoff der Methylgruppe. In Betracht kommt hierbei namentlich die Untersuchung von Möhlau und Krohn²⁾ über die Producte der Einwirkung des Schwefels auf methyirte Aniline.

Bernthsen theilt mit, dass bei der Reaction des Schwefels mit Methylidiphenylamin hauptsächlich Diphenylamin gebildet werde. Meine Versuche bestätigen durchaus dieses überraschende Resultat.

Ich erhielt beim mehrstündigen Erhitzen von 40 g Methylidiphenylamin und 13 g Schwefel (1 Molekül und nicht ganz 2 Atome) eine tiefbraune, bei Lufttemperatur nicht vollständig erstarrte Masse, von der ungefähr $\frac{4}{5}$ wenig unterhalb 300⁰ als ein gelbes Oel destillirten, das bald krystallinisch gestand und aus Petroläther in farblosen Blättchen anschoss, welche den Schmelzpunkt 54⁰, überhaupt alle Eigenschaften, sowie die charakteristischen Farbenreactionen des Diphenylamins zeigten und sicher dieser Körper waren.

Neben diesem Amin entstanden geringe Mengen einer bei circa 340⁰ siedenden Substanz; oberhalb 400⁰ ging ein dickes Oel über, zugleich verkohlte der geringe Destillationsrückstand und traten im Begleit von etwas Schwefelwasserstoff gelbe Dämpfe auf.

Versuche zur Ermittlung der Constitution des Thio- dimethylanilins.

Ich habe verschiedene Versuche unternommen, um über die Stellung des Schwefels an den beiden aromatischen Kernen des Thiodimethylanilins zu den zwei Dimethylamidgruppen Aufschluss zu erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 88.

²⁾ Diese Berichte XXI, 59.

Absicht war, die Thiobase durch Entschwefelung womöglich in geeignete Körper von bekannter Constitution überzuführen, um so über die Constitution auch der Base in's Klare zu kommen.

Monothiodimethylanilin und metallisches Kupfer.

Durch die Einwirkung von metallischem Kupfer auf Monothiodimethylanilin hoffte ich ein tetramethylirtes Diamidodiphenyl von bekannter Constitution zu erlangen.

Die Thiobase wurde mit der 10 fachen Menge von frisch reducirtem Kupfer (aus Kupferoxyd mit Leuchtgas reducirt) in einem Fractionskölbchen und dann im Oelbad, unter langsamem Durchleiten von Leuchtgas anhaltend auf 300° erhitzt. Nach einiger Zeit trat Schwärzung ein und es destillirte in beträchtlicher Menge Dimethylanilin über. Siedepunkt wie normal bei 190°.

Im Verlauf von 10—15 Stunden verschwand der Geruch nach Dimethylanilin beinahe ganz.

Die rückständige schwarze Masse (schwefelkupferhaltig) wurde mit Alkohol ausgekocht. Dieser liess auf dem Wasserbade nur sehr wenige, braune, schmierige Substanz zurück, welche noch Dimethylanilin enthielt.

Ich habe einen zweiten Versuch mit derselben Mischung von Thiobase und metallischem Kupfer im geschlossenen Rohr bei 300° ausgeführt und auch so viel Dimethylanilin erhalten.

Beim Erhitzen des Thiodiaethylanilins mit Kupfer entstand in reichlicher Menge Diaethylanilin.

Monothiodimethylanilin und Cuprochlorür.

Die drei theoretisch möglichen einfach gechlorten Dimethylaniline sind insgesamt bekannt, und es erschien als möglich, dass die oben genannten zwei Körper die eine dieser Verbindungen würden liefern können.

Das Monothiodimethylanilin wurde mit frisch dargestelltem und sehr stark überschüssigem Cuprochlorür unter Verschluss mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Die compacte völlig schwarze Reactionsmasse war hie und da mit weissen Krystallen durchsetzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck, aber ein saurer, sehr widerwärtiger und an faulenden Meerrettig erinnernder Geruch; Salmiakgeist brachte weisse Dämpfe hervor.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die erhaltene, tief braune Lösung eingedampft; sie liess eine schwarze zähflüssige Masse ohne basische Eigenschaften zurück, aus der kein verwendbarer Körper abzuschcheiden war.

Versuche, ob Cuprochlorür auf in Benzol gelöstes und im Einschmelzrohr erhitztes Thiodimethylanilin nicht glatter einwirken würde, haben ein negatives Resultat ergeben.

Quecksilberdiphenyl und Monothiodimethylanilin.

A priori erschien als nicht unwahrscheinlich, dass das Quecksilberdiphenyl wohl manchem Thiokörper den Schwefel würde entziehen können, und war bei Anwendung speciell des Monothiodimethylanilins die Bildung eines Xenyldimethylamins sowie von Schwefelquecksilber zu erwarten.

Thiodimethylanilin und überschüssiges Quecksilberdiphenyl, im Rohr auf 130° erhitzt, blieben intact; aber bei 200° entstand innerhalb 2 Stunden viel Quecksilber und der übrige Rohrinhalt färbte sich stark braun. Schwefelquecksilber war nicht nachzuweisen.

Versuche zur Isolirung irgend einer gut charakterisirten Substanz aus der unerquicklichen Masse hatten keinen Erfolg.

Bei einem zweiten Versuch mit Thiodimethylanilin und Quecksilberdiphenyl in Xylollösung erfolgte um 180° keine Einwirkung; nach 8 stündigem Erhitzen auf 200 — 210° hatte sich wie früher Quecksilber ausgeschieden, dessen Menge bei erneutem 12 stündigem Erhitzen wieder auf 200° beträchtlich zunahm. Rückstand der Xylollösung eine dunkle, schmierige nicht verarbeitbare Masse.

Ein dritter Versuch wurde mit der Thiobase und Quecksilberdiphenyl allein im Anilinbad vorgenommen und das Erhitzen 7 Tage unterhalten. Nach zwei Tagen machte sich Quecksilber bemerkbar, dessen Ausscheidung langsam zunahm. Der Röhreninhalt war schliesslich wie bei Versuch 1 beschaffen.

Dimethylquecksilber und Monothiodimethylanilin.

Der Versuchszweck war hier die Darstellung des einen der drei möglichen Dimethyltoluidine, also eines Körpers von bekannter Constitution.

Berechnete Mengen von Quecksilberdimethyl und Thiodimethylanilin wurden zusammen 4 Stunden auf 150° erhitzt. Noch keine Reaction. Hierauf erhöhte sich die Temperatur auf 180 — 200° . Nach drei Stunden hatte sich viel metallisches Quecksilber gebildet. Der übrige auch flüssige Rohrinhalt war braun gefärbt. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Gas, eine Flamme wurde grünlich tingirt, auch trat ein sehr widerwärtiger, Kopfschmerzen verursachender Geruch auf.

Versuche um die Ausscheidung eines verwerthbaren Körpers waren erfolglos.

Dithiodiphenylamin und metallisches Kupfer.

Da das Thiodiphenylamin beim Erhitzen mit Kupfer entschwefelt und in Carbazol übergeführt wird ¹⁾, so liess sich vermuthen, dass das Dithiodiphenylamin nicht weniger reactionsfähig sein würde.

Beim Erhitzen des Dithiokörpers mit überschüssigem Kupfer während 4 Stunden auf 250—260° trat Schwärzung ein. Der weingeistige Auszug der Reactionsmasse enthielt aber kein Carbazol, sondern ich habe neben noch unverändertem Dithiodiphenylamin nur Diphenylamin darstellen können.

Die Angabe von Goske über das Verhalten von Thiodiphenylamin und Kupfer kann ich übrigens bestätigen. Ich erhielt aus dieser Thioverbindung, nach dem von ihm beschriebenen Verfahren, mit leichter Mühe und sehr reichlich bei 238° schmelzendes reines Carbazol.

Aus Thiodiphenylamin dargestelltes Methylthiodiphenylamin und metallisches Kupfer.

Diese beiden Körper sollten, nach den Erfahrungen mit Kupfer und Thiodiphenylamin, unter Bildung von Schwefelkupfer und von Methylcarbazol auf einander wirken können. In der That entsteht aber nur Carbazol.

Das von Bernthsen ²⁾ aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Methylalkohol dargestellte Methylthiodiphenylamin wurde in einer aufrechtstehenden Glasbirne mit viel überschüssigem Kupfer unter langsamem Einleiten von Leuchtgas während 4 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die schwarz gewordene Masse habe ich mit Alkohol ausgekocht, aus dem beim Erkalten braun gefärbte Blättchen anschossen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren weiss erhalten wurden.

Sie schmolzen nun wie das reine Carbazol bei 238° und ihr in den charakteristisch rothen Nadeln krystallirtes Pikrat bei 181°, während Graebe und Glaser den Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des Carbazols zu 182° angeben.

Als ich mein Methylthiodiphenylamin vom Schmelzpunkt 78—79° mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupfer in der oben beschriebenen Weise erhitzte, entstand weder Methylcarbazol noch Carbazol, sondern neben Schwefelkupfer reichlich Methylidiphenylamin vom Sdp. 282°.

Zusammenfassung.

Vor nicht langer Zeit habe ich mitgetheilt, dass zweifach Chlorschwefel und Dimethylanilin unter Bildung von gut charakterisirtem Monothiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, aufeinander wirken. Merk-

¹⁾ Goske, diese Berichte XX, 232.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 88.

würdiger Weise wird diese Thiobase ganz so, wie das Dithiodimethylanilin durch Silbernitrat unschwer entschwefelt und in Monoxydimethylanilin, $O[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ übergeführt, welches in central gruppirten und farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 119^0 krystallisirt. Die neue Oxybase ist in warmem Weingeist, Aether oder Benzol reichlich löslich.

Ihr Chlorplatinat, $O[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$, und Pikrat, $O[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, bilden wenig lösliche, fein krystallinische Verbindungen.

Diäthylanilin und zweifach Chlorschwefel geben zusammen Monothiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, welches in gelben Nadeln bis Prismen krystallisirt, bei $79.5-80^0$ schmilzt und in warmem Aether, Alkohol und Benzol sich ausgiebig löst. Mit Säuren vereinigt sich die Thiodiäthylbase, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Das Chlorplatinat, $S[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2 H_2PtCl_6$, und Pikrat, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3 OH$, haben völlig ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Monothiodimethylanilins.

Ganz nach Art letzterer Base reagirt mit Silbernitrat auch das Monothiodiäthylanilin, also unter Bildung von Oxydiäthylanilin, $O[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, das in Nadeln krystallisirt und bei 89^0 schmilzt. Ist in warmem Weingeist, Aether und Benzol leicht löslich.

Das Chlorplatinat, $O[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2 H_2PtCl_6$, und Pikrat, $O[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3 OH$, erinnern durchaus an die entsprechenden Verbindungen des Oxydimethylanilins.

Diphenylamin reagirt mit Chlorschwefel unter Bildung von Dithiodiphenylamin, $S_2(C_6H_5)_2NH$, welches gelbe Nadeln bildet, bei $59-60^0$ schmilzt und sich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol leicht löst. — Krystallisirte Salze unerhältlich.

Zweifach Chlorschwefel und Diphenylamin liefern dasselbe Thiodiphenylamin, welches Bernthsen ¹⁾ aus Diphenylamin und Schwefel erhalten hat.

Durch die Einwirkung von zweifach Chlorschwefel in Petrolätherlösung auf Methyl-diphenylamin erhielt ich ein in gelben Nadeln krystallisirendes Methylthiodiphenylamin vom Schmelzpunkt $78-79^0$. — In kaltem Alkohol ist dieser Thiokörper gar nicht, in warmem Alkohol nur wenig löslich, dagegen verhältnissmässig leicht in kochendem Benzol. — Salze nicht zu erhalten.

Das von Bernthsen dargestellte Methylthiodiphenylamin aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Methylalkohol stimmt in seinen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 75.

Eigenschaften mit dem meinigen gar nicht überein und ist jedenfalls nur ein isomerer Körper.

Methyldiphenylamin und Schwefel liefern beim Erhitzen nicht, wie zu erwarten war, Methylthiodiphenylamin, sondern Diphenylamin.

Variirte Versuche, um das Monothiodimethylanilin in geeignete Körper von bekannter Constitution überzuführen und dadurch Aufschluss über dessen eigene Constitution zu erhalten, haben nicht zum Ziel geführt.

Beim Erhitzen obiger Thiobase mit metallischem Kupfer wurden in der Hauptsache Schwefelkupfer und Dimethylanilin erhalten.

Cuprochlorür lieferte mit der Base neben Schwefelmetall nur schwarze schmierige Körper.

Mischungen des Thiodimethylanilins mit Quecksilberdiphenyl oder Quecksilberdimethyl gaben kein Schwefelquecksilber, sondern es entstand metallisches Quecksilber in Begleit von dunkeln unerquicklichen Substanzen.

Thiodiphenylamin reagirt mit Kupfer, nach den Angaben von Goske und wie ich bestätigen kann, unter Bildung von Carbazol. Dithiodiphenylamin giebt aber unter identischen Umständen nicht Carbazol, sondern Diphenylamin.

Das Bernthsen'sche Methylthiodiphenylamin giebt mit metallischem Kupfer an Stelle des erwarteten Methylcarbazols nur Carbazol.

Mein isomeres Methylthiodiphenylamin (Schmelzpunkt 78—79°) lieferte unter gleichen Umständen Methylthiodiphenylamin.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

381. C. A. Bischoff: Ueber Orthodinitrostilbene.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

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

Im vorigen Jahre habe ich¹⁾ mitgetheilt, dass das Studium der Reduction der orthonitrobenzoylirten Malonsäureester mich veranlasst hat, die Halogenadditionsproducte des Orthodinitrostilbens auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen. Im Folgenden will ich über das Verhalten der hierbei neu gewonnenen Körper

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 110.