

zerlegt und es entweicht reines Wasserstoffgas. Das Antimon kann dann leicht quantitativ in dem Inhalt des Rohrs bestimmt werden.

Directe Versuche, wie beim Arsenwasserstoff ausgeführt, liessen sich beim Antimonwasserstoff wegen der grossen Zersetzlichkeit des letzteren nicht ausführen.

Rostock, im August 1888.

471. Edward Gudeman: Ueber einige Anhydrobasen des unsymmetrischen *m*-Xylidins.

[Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXX.]

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einigen Jahren stellte A. W. Hofmann¹⁾ vom Benzanilid ausgehend durch Schmelzen mit Schwefel die sogenannten Thioanhydrobasen her. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten der höheren Homologen des Anilins nach dieser Richtung hin und theile im Folgenden die Resultate kurz mit.

Thioformxylid.

12 g Xylidin wurden mit 5 g Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler bei 150° erhitzt, die Masse dann in warmes Wasser gegossen, aus welchem sich beim Erkalten ein bei 108° schmelzender Körper ausscheidet. Gasiorski und Merz²⁾ haben diese Verbindung schon früher dargestellt und geben den Schmelzpunkt zu 111° an.

25 g Formxylid $C_6H_3(CH_3)_2NHCOH$, wurden mit 16 g Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade 30 Minuten lang erhitzt. Es entsteht dabei eine schmierige, beim Erkalten erstarrende Masse, die mit verdünnter Kalilauge ausgezogen wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein gelber schwefelhaltiger Körper aus, welcher bei 105° schmilzt und aus Alkohol in kleinen feinen Nadeln krystallisirt.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2360; XIII, 1223.

²⁾ Gasiorski und Merz, diese Berichte XVIII, 1011.

Die Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0.5642 g Substanz gaben 0.1078 g Schwefel.

Berechnet für $C_9H_{11}NS$	Gefunden
S 19.39	19.11 pCt.

Der Körper ist also ein Thioformxylylid $C_6H_3(CH_3)_2NHCSH$.

180 g Thioformxylylid wurden nach der Methode von P. Jacobson¹⁾ mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung behandelt. Nach 48 Stunden hatte sich eine kleine Menge eines Oeles abgeschieden, welches mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben mit Wasserdampf destillirt wurde, wobei es als eine schwere gelbliche Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch übergeht. Die Base wurde in das salzsaure Salz verwandelt, von welchem etwa 1 g gewonnen wurde, und ein Theil desselben in das Platindoppelsalz übergeführt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

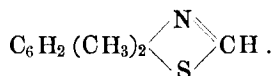
0.3402 g Platindoppelsalz gaben 0.0901 g Platin.

Berechnet für $(C_9H_{10}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.69	26.48 pCt.

0.5004 g salzsaures Salz ergaben 0.0796 g Schwefel.

Berechnet für $C_9H_9NS \cdot HCl$	Gefunden
S 16.04	15.91 pCt.

Die Zahlen stimmen also auf das Methenylamidoxylylmercaptan,



Doch reichte die Substanz zu weiteren Versuchen, die über die Natur des vorliegenden Körpers sicheren Aufschluss hätten geben können, nicht aus. A. W. Hofmann²⁾ hat bei Anwendung von Thioformanilid durch Einwirkung von Kaliumferricyanid die Methenylbase nicht gewinnen können, sondern nur die Bildung von Anilin und Azobenzol beobachtet. Bei den äusserst geringen Ausbeuten, welche ich erhalten habe, liegt die Annahme nahe, dass bei Anwendung von grossen Quantitäten von Thioformanilid vielleicht eine kleine Menge Methenylamidophenylmercaptan sich bilden wird, und werde ich daher diese Versuche wieder aufnehmen.

¹⁾ P. Jacobson, diese Berichte XIX, 1068.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XX, 2261.

Thioacetylid.

25 g Xylidin wurden mit 40 g Eisessig 8 Stunden am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. In Wasser gegossen scheidet sich sofort ein weisser Körper aus. Aus Alkohol oder Wasser krystallisirt er in langen flachen Nadeln, welche bei 127° schmelzen. Der Körper ist das von Hofmann¹⁾ schon beschriebene Acetylid $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NHCOCH_3$.

10 g desselben wurden mit 6 g Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse mit Kaliumhydrat und dann mit Salzsäure behandelt. Das Product zeigt aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80°.

Die Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0.4987 g Substanz gaben 0.0881 g Schwefel.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS$	Gefunden
S 17.87	17.67 pCt.

Der Körper ist also Thioacetylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCSCH_3$.

Aethenylamidoxylilmercaptopan.

10 g Thioacetylid in 300 g Wasser mit 75 ccm Natronlauge (33 pCt.) wurden zu 60 g Ferricyankalium in 200 g Wasser gegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher später verschwindet, dagegen beginnt bald die Abscheidung eines Oeles, dessen Menge nach 36—48 Stunden nicht mehr zunimmt. Dieses wurde mit Aether ausgezogen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die Analyse des Platindoppelsalzes und die Schwefel-Bestimmung des salzsauren Salzes ergaben:

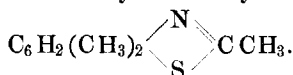
0.6324 g Platindoppelsalz gaben 0.1634 g Platin.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.72	25.84 pCt.

0.5000 g des salzsauren Salzes gaben 0.0741 g Schwefel.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NS \cdot HCl$	Gefunden
S 14.99	14.82 pCt.

Die freie Base ist Aethenylamidoxylilmercaptopan,



Zu bemerken ist, dass die Ausbeute an Thioacetylid sowie auch die der freien Base eine sehr geringe ist.

Thiobenzxylid.

24 g Xylidin wurden mit 36 g Benzoesäure 8 Stunden bei einer Temperatur von 200—230° erhitzt und dann destillirt. Das

¹⁾ Ders. diese Berichte IX, 1295.

Destillat wurde mit Alkali und dann mit Säure behandelt. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 187—189° schmelzen.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
N 6.66	6.97 pCt.

Der Körper ist also Benzxylylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCO C_6H_5$.

50 g Benzxylylid wurden mit 35 g Phosphorpentasulfid auf dem Sandbade erhitzt, da beim Erhitzen auf dem Wasserbade keine Reaction eintritt. Die gelblich-grüne Masse wurde mit verdünntem Alkali ausgezogen und hierauf mit Salzsäure zersetzt. Der Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 90° schmelzen.

Eine Schwefel-Bestimmung ergab:

0.4500 g Substanz gaben 0.0612 g Schwefel.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NS$	Gefunden
S 13.28	13.60 pCt.

Der Körper ist Thiobenzxylylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCSC_6H_5$. Die Ausbeute ist sehr klein, da beim Erhitzen mit Schwefelphosphor sowie auch beim Behandeln mit Alkali eine Zersetzung eintritt.

Benzenylamidoxylilmercaptan.

10 g Thiobenzxylylid in 500 ccm Wasser mit 75 ccm Natronlauge (33 pCt.) wurde zu 80 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser gesetzt. Es scheidet sich sofort eine gelbe Masse aus, welche allmählich verschwindet. Nach 72 Stunden wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, bei dessen Verdunstung ein schweres Oel zurückbleibt. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich als ein weisses Oel, welches aber an der Luft sehr bald eine grünlich-gelbe Farbe annimmt.

Die Analyse des Platindoppelsalzes und die Schwefel-Bestimmung des salzsauren Salzes ergaben folgende Resultate:

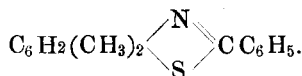
0.6094 g Platindoppelsalz gaben 0.1343 g Platin.

Berechnet für $(C_{15}H_{14}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 22.14	22.03 pCt.

0.5037 g salzsauren Salzes ergaben 0.0575 g Schwefel.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NS \cdot HCl$	Gefunden
S 11.61	11.41 pCt.

Die freie Base ist demnach Benzenylamidoxylilmercaptan,



Die Ausbeute an Base beträgt nicht über 1 pCt.

Es sind auch Versuche von mir angestellt worden, von den Benzoylverbindungen des Cumidins, Xylidins und des *o*- und *p*-Toluidins ausgehend direct durch Einwirkung von Schwefel die Thioanhydrobasen herzustellen¹⁾.

Die Versuche sind bis jetzt alle, ausgenommen der mit *o*-Toluidin, ohne Erfolg geblieben. Bei niedriger Temperatur, im Oelbad, reagiren die Körper nicht aufeinander, und bei höherer Temperatur tritt eine Zersetzung, unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein.

Das *o*-Benztoluid mit einem Drittel seines Gewichts Schwefel destillirt giebt eine Masse, aus der concentrirte Salzsäure einen Körper auszieht, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 124 bis 125° schmilzt. Der Körper stimmt mit der Anhydrobase überein, welche Hess²⁾ durch Reduction der Toluidin-nitro-sulfosäure erhielt. Die Ausbeute auf dem directen Wege ist eine sehr kleine.

Die *o*- und *p*-Benztoluide sowie das Benzcumid lassen sich mit grosser Leichtigkeit herstellen, indem man die Amine mit einem Ueberschuss von Benzoësäure destillirt. Sie sind alle sehr leicht löslich in Alkohol und in concentrirter Salzsäure, unlöslich in Wasser und in Alkali.

o-Benztoluid schmilzt bei 131°.

p-Benztoluid schmilzt bei 154°.

Benzcumid schmilzt bei 167°.

o-Benztoluid krystallisirt aus Alkohol in langen, breiten Nadeln, *p*-Benztoluid in ganz dünnen, kleinen Nadeln und Benzcumid in langen, grossen Nadeln.

Stickstoff-Bestimmungen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
für <i>o</i> -Benztoluid C ₁₄ H ₁₃ NO	N 6.63	6.78 pCt.
für <i>p</i> -Benztoluid C ₁₄ H ₁₃ NO	» 6.63	6.85 »
für Benzcumid C ₁₆ H ₁₈ NO	» 5.83	5.90 »

Berlin, im Juli 1888.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XIX, 1067.

²⁾ Hess, diese Berichte XIV, 492.