

Denselben Körper erhält man, wenn man Methylpiazthiol in heisser Eisessiglösung mit 2 Atomgewichten Brom versetzt; das directe Sonnenlicht hat hierbei anscheinend keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction. Zur Analyse wurde der Körper mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5BrN_2S$
N	12.4 und 12.06	12.23 pCt.

Brommethylpiazthiol bildet geruchlose, weisse Nadeln, welche mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Der constante Schmelzpunkt deutet auf eine einheitliche Verbindung<sup>1)</sup>. Da das Bromatom sehr fest haftet und beispielsweise durch Kochen mit Alkali oder Silbernitrat nicht herausgenommen werden kann, hat die Substitution sehr wahrscheinlich im Benzolkern stattgefunden; an welcher Stelle sich das Bromatom befindet, würde leicht festzustellen sein, wenn man den Körper mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Bromtoluylendiamin einer näheren Untersuchung unterzöge.

Einige weitere Versuche über die Reaction zwischen *o*-Diaminen und den Chlorverbindungen der Metalloide resp. den entsprechenden Säureestern behalte ich mir vor. Ferner sollen noch einige Versuche über das Verhalten von Schwefel und Selendioxyd gegenüber Cyanwasserstoffsäure u. a. Ketonreagentien angestellt werden.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld erlaube ich mir auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung der vorliegenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. Prof. Baumann's Laboratorium.

#### 514. Richard Hafner: Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Toluidin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich unlängst<sup>2)</sup> mitgetheilt habe, wirkt Chlor auf das Paratoluidin bei überschüssig vorhandener concentrirter Schwefelsäure nur unvollständig ein — unter Bildung von *m*-Chlortoluidin und namentlich, was ein grösseres Interesse hat, von Orthochlortoluidin:  $(CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4)$ .

<sup>1)</sup> In kleiner Menge tritt noch ein intensiv riechendes, niedrigschmelzendes Nebenproduct auf.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2524.

Nachträglich einige Erfahrungen über die Reactionsverhältnisse des Broms unter ähnlichen Umständen mit dem Paratoluidin.

Zu 30 g Sulfat dieser Base in 400 g 97 procentiger Schwefelsäure wurden langsam 125 g Brom gesetzt, dann das Gemisch unter öfterem Durchschütteln circa 10 Tage sich selbst überlassen. Deutliche Bromwasserstoffbildung.

Nicht in Lösung gegangenes Brom ist im Scheidetrichter, gelöstes durch einen Luftstrom entfernt und hierauf die Flüssigkeit in eine Wasser-Eismischung gegossen worden. Kein Niederschlag. Dagegen erfolgte durch überschüssige Natronlauge eine theils flüssige, theils flockige Ausscheidung, welche nach der Sonderung mittelst Aether ein dunkelrothes Oel bildete. Das Oel siedete bei der abgestuften Destillation zu etwa 10 g von 195—220°; zwischen 236—242° gingen circa 1 g, oberhalb 250—260° noch beinahe 4.5 g über.

Die erste Fraction gestand sehr rasch zu einer ausgesprochen krystallinischen Masse, welche aus verdünntem Weingeist in farblosen Blättchen krystallisirte und nach allen Eigenschaften (Schmp. 45°) offenbar noch unverändertes Paratoluidin war.

Das Destillat vom mittleren Kochpunkt erstarrte unschwer und krystallinisch in einer Kältemischung. Der festen Masse anhängende flüssige Theile sind durch Zerrühren mit eiskaltem, sehr flüchtigem Petroläther, Waschen damit, dann Abpressen beseitigt worden. Schmelzpunkt des Präparates 25—26°. Dieser Schmelzpunkt wird dem *m*-Brom-*p*-toluidin ( $\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ) zugeschrieben, welches bei 240° sieden soll. Auch schmolz das schön blätterig krystallisirte Nitrat meiner Base bei 182°, das Chlorhydrat bei ca. 210°, wie für die entsprechenden Salze des obigen Bromtoluidins angegeben ist, so dass ich zweifelsohne diesen Körper in Händen hatte.

Eine Brombestimmung ergab 42.67 pCt. Brom, während die Theorie 43.01 pCt. verlangt.

Das Destillat von 250—260° wurde durch erneute Fractionirung vom Kochpunkt 254—257° erhalten.

In einem Kältegemisch erstarrte es leicht, verflüssigte sich aber wieder gegen 20° und hat der für das *o*-Bromtoluidin angegebene Schmelzpunkt, zu 26°, trotz mehrfacher Reinigungsversuche, nicht erreicht werden können.

Bromgehalt des Präparates gefunden 42.60, berechnet für ein Monobromtoluidin 43.01 pCt.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat meiner Base sind in Wasser nur wenig löslich, gleich den entsprechenden Salzen des *o*-Bromtoluidins. Dieses verwandelt sich mit Brom, nach Neville und Winther<sup>1)</sup>, in einen farblosen, nadelig krystallisirten Körper vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 418.

Schmelzpunkt  $82.5-83^{\circ}$ , in das Tribromtoluidin:  $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Br}_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5$ . Ich erhielt aus der salzsauren Lösung meiner Base mit Brom eine Substanz von übereinstimmenden Eigenschaften. Schmelzpunkt identisch  $83^{\circ}$ .

Berücksichtigt man sämtliche hier angeführte Beobachtungen, auch dass die Siedepunkte des *m*-Brom-*p*-toluidins und muthmasslichen *o*-Brom-*p*-toluidins (Siedepunkt der Brombase bisher noch unbekannt) ungefähr denselben Temperaturabstand zeigen wie diejenigen des *m*- und *o*-Chlor-*p*-toluidins, so kann nicht wohl ein Zweifel sein, dass sich *o*-Brom-*p*-toluidin ( $\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ ) gebildet hatte.

Bei einem andern Versuch — mit demselben Ingredientienverhältniss, dagegen längerer, circa sechswöchentlicher Zeitdauer — war mehr *p*-Toluidin in Reaction gegangen, aber das Ergebniss dieser sonst nicht verschieden.

Phenolartige Producte liessen sich weder hier noch beim ersten Versuche nachweisen.

Die concentrirte Schwefelsäure vermittelt wie bei der Nitrirung und Chlorirung, so auch bei der Bromirung des Paratoluidins die Mitbildung eines am Metaort zum Amid substituirten Derivats, welches andersonst nicht entsteht. Durch stark überschüssige Säure wird der orientirende Einfluss der Amidogruppe auch für das Brom zum grossen Theil aufgehoben.

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

#### 515. Edv. Hjelt: Notiz über die Xylylensulfide.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Leser<sup>1)</sup> hat Kaliumsulfid auf *o*-Xylylenbromid einwirken lassen. Er erhielt ein mercaptanähnlich riechendes Oel, welches die Zusammensetzung des Xylylensulfids zeigte. Es wurde aber nicht näher untersucht. Ich habe diese Verbindung nach Leser's Vorschrift dargestellt. Sie ist ein bei  $0^{\circ}$  krystallinisch erstarrendes Oel, das sehr unbeständig ist, indem es in ein schwarzes Harz übergeht. In Aetherlösung kann es jedoch etwas längere Zeit aufbewahrt werden. Versetzt man diese Lösung mit Methyljodid, so erhält man das zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1824.