

die Substanz in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, wodurch die Säure in undeutlichen sphärischen Krystallen vom Schmelzpunkt 151° erhalten wird. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₇	204	55.58	55.09	—	—	
H ₁₆	16	4.36	5.05	—	—	»
N ₂	28	7.62	—	7.92	—	»
O ₃	48	13.07	—	—	—	»
Cl ₂	71	19.37	—	—	19.53	»
	367	100.00				

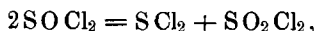
83. A. Michaelis und E. Godchaux: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der k. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Das einem Aldehydchlorid entsprechende Verhalten des Thionylchlorides zu Phenylhydrazin veranlasste uns, die Einwirkung dieses Chlorides auf tertiäre aromatische Amine zu studiren, welch' letztere sich bekanntlich leicht mit aromatischen Aldehyden condensiren.

Es zeigte sich jedoch, dass diesen Aminen gegenüber sich das Thionylchlorid ganz anders verhält wie gegen Phenylhydrazin. Dasselbe giebt stets Veranlassung zur Bildung einer Thioverbindung einerseits und einer Sulfosäure andererseits, welch' letztere wahrscheinlich zuerst als Chlorid vorhanden ist, das erst bei der weiteren Behandlung in die Säure übergeht. Das Thionylchlorid verhält sich also bei dieser Reaction, als ob es in Zweifach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zerfiele:



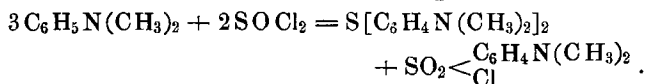
wobei dann erstere Verbindung Veranlassung zur Bildung der Thioverbindung, letztere zur Bildung des Sulfonsäurechlorides giebt. Wir erinnern hierbei daran, dass nach den Untersuchungen von H. Prinz¹⁾ sich das Thionylchlorid anorganischen Körpern gegenüber so verhält, als ob es in SCl_4 und SO_2 zerfiele. — In keinem Falle konnten wir bei unseren Untersuchungen Thionylverbindungen der tertiären Amine

¹⁾ Michaelis, Anorganische Chemie 4, 1473.

erhalten, was um so auffallender ist, als nach Colby und Loughlin¹⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium die Thionylverbindung (C₆H₅)₂SO entsteht.

Thionylchlorid und Dimethylanilin.

Zur Untersuchung der Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander liessen wir 10 g Thionylchlorid (1 Mol.) in 15 ccm trocknen Aethers gelöst zu überschüssigem Dimethylanilin (30 g oder 3 Mol. in 50 ccm Aether gelöst) langsam und unter Kühlung hinzutropfen. Unter heftiger Reaction schied sich eine dunkle feste Masse ab, von welcher sich die ätherische Flüssigkeit leicht abgiessen liess. Die abgeschiedene Masse wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und das abgeschiedene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die hinterbleibende feste grüne Masse wurde dann erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so reines Thiodimethylanilin, S [C₆H₄N(CH₃)₂]₂. Die ätherische Flüssigkeit wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, der Aether dann verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Er ergab sich so als Dimethylsulfanilsäure, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{N(CH}_3)_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$, die, da sie als solche nicht in Aether löslich ist, offenbar zuerst als Chlorid vorhanden war. Die Einwirkung des Thionylchlorides war also nach der Gleichung verlaufen:



Thiodimethylanilin, S [C₆H₄N(CH₃)₂]₂. Diese Verbindung ist schon früher von Tursini²⁾ durch Einwirkung von Persulfocycansäure auf Dimethylanilin erhalten, eine Methode, die jedoch kaum zur Darstellung grösserer Mengen geeignet erscheint. Nach der oben angegebenen Darstellungsweise lässt sie sich in jeder beliebigen Menge erhalten.

Das Thiodimethylanilin bildet farblose, an der Luft leicht grün werdende Nadeln, die bei 126° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer, in Aether und in heissem Alkohol leichter löslich sind.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.89 pCt.
H	7.35	7.60 »
N	10.29	10.01 »
S	11.76	11.85 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 195. Wir können diese Angabe durchaus bestätigen.

²⁾ Diese Berichte XVII, 586.

In Säuren ist das Thiodimethylanilin leicht löslich und bildet mit demselben beständige, jedoch nur zum Theil gut charakterisirte Salze.

Salzsaures Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot 2HCl$, hinterbleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base als weisse, an der Luft leicht farbig werdende Masse, die bei 176° schmilzt und in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.53	20.40 pCt.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Thiodimethylanilins mit Platinchlorid, so entsteht ein Platindoppelsalz als gelbbrauner Niederschlag, der lufttrocken die Zusammensetzung $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ besitzt. Eine Platin- und eine Wasserbestimmung ergaben:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9.54	9.85 pCt.
Pt	26.01	25.97 »

Ferrocyanwasserstoffsäures Thiodimethylanilin,
 $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_4FeCy_6 + 6H_2O$,

wird als weisses Pulver aus der salzsauren Lösung der Base gefällt und ist in Wasser fast völlig unlöslich.

	Berechnet	Gefunden
Fe ₂ O ₃	9.39	9.10 pCt.
S	5.36	5.30 »

Pikrinsaures Thiodimethylanilin,
 $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Dies auch von Tursini beschriebene Salz fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag, der sich beim Abfiltriren und Auswaschen oberflächlich roth färbt. Bei mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in prächtigen, gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.97	14.05 pCt.

Dimethylanilinsulfonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \text{SO}_2 \cdot OH \end{matrix}$.

Die wie oben angegeben erhaltene Säure, welche am besten durch Auskochen mit Alkohol, in welchem sie unlöslich ist, gereinigt wird, bildet eine farblose krystallinische Masse und schmilzt unter Bräunung bei 257° . Da die durch Behandeln von Dimethylanilin mit Schwefel-

säure erhaltene Sulfosäure nach Smyth¹⁾ bei 149—150°, nach Laar²⁾ bei 230° schmilzt, so stellten wir uns zum Vergleich in der angegebenen Weise (unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure) diese Verbindung dar und fanden dieselbe in jeder Beziehung mit der vermittelst des Thionylchlorides erhaltenen identisch. Der Schmelzpunkt der reinen Dimethylanilinsulfosäure und zwar, wie wohl als sicher anzunehmen, der Paraverbindung, liegt also bei 257°. Die Angabe von Smyth beruht wohl auf einem Druckfehler und soll 240—250° heissen.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.42	15.70 pCt.

Dimethylanilinsulfonsaures Natrium, $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_2ONa \end{matrix}$
 + 2H₂O. Die Natriumsalze dieser wie der übrigen Sulfonsäure der tertiären Basen sind besonders gut charakterisirt. Man erhält das vorliegende Salz, wenn man die saure Flüssigkeit, welche man von dem Aether getrennt hat, mit Natronlauge versetzt, wobei sich dasselbe gemischt mit etwas Thiobase und Dimethylanilin als weisser Niederschlag abscheidet, welcher letztere durch heisses Chloroform leicht entfernt werden können. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz dann in langen, farblosen, schön ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht, in Natronlauge schwer, in Alkohol nicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	13.90	14.03 pCt.

Thionylchlorid und Diäthylanilin.

Thionylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung von Diäthylanilin ganz ebenso wie auf die Methylverbindungen ein. Angewandt wurden drei Mol. Diäthylanilin (77 g) auf ein Mol. (20 g) Thionylchlorid. Auch hier wurde die ausgeschiedene, feste, harzartige Masse mit Wasser und Salzsäure gelöst und die saure Flüssigkeit von der ätherischen Lösung getrennt. Aus ersterer wurde dann durch Natronlauge das Thiodiäthylanilin nebst unverändertem Diäthylanilin ausgefällt, letzteres durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt und der Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Thiodiäthylanilin krystallisirt dann in langen farblosen oder schwach gelben flimmernden Nadelchen, die bei 83° schmelzen und in kaltem Alkohol mässig, in heissem sehr leicht, in Aether leicht löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1237.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 260.

Das Thiodiäthylanilin löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze desselben krystallisiren wesentlich besser als die der Methylbase.

Salzsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2, 2HCl$, krystallisirt beim Verdampfen der wenig überschüssige Säure enthaltenden salzsauren Lösung der Base in langen farblosen Nadeln, die am besten auf einem Thonteller getrocknet werden. Sie schmelzen bei 94° und sind in Wasser leicht löslich. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.66	17.50 pCt.

Schwefelsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2, H_2SO_4$. Das Salz krystallisirt bei eintägigem Stehen der eingedampften Lösung der Base in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure in weissen seidenglänzenden Nadeln, die ebenfalls auf einem Thonteller von Wasser und anhaftender Säure befreit werden. Es ist stets leicht und sicher zu erhalten und schmilzt bei 83° .

	Berechnet	Gefunden
S	15.07	15.14 pCt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Thiodiäthylanilin, fällt auf Zusatz von Ferrocyankalium zu einer salzsauren Lösung der Base als weisser Niederschlag und ist der Methylverbindung ganz analog zusammengesetzt.

Pikrinsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Auch dieses Salz ist dem der Methylbase ganz ähnlich, färbt sich jedoch nicht im feuchten Zustande an der Luft roth. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen gelben Krystallnadelchen, die bei 177° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.57	12.50 pCt.

Diäthylanilinsulfonsäure, $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2 \\ SO_2.OH \end{array} \right\rangle$.

Diese Säure befand sich (wahrscheinlich in Form von Chlorid) in der ätherischen Lösung und bleibt beim Verdunsten derselben als bräunlich-weiße Masse zurück, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit heissem Alkohol leicht ganz rein und völlig weiss erhalten wird. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	52.40	52.60 pCt.
H	6.55	6.79 »
S	13.89	14.31 »

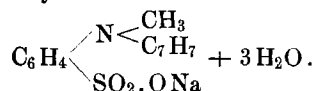
Die Säure erwies sich mit der zum directen Vergleich aus Diäthylanilin und rauchender Schwefelsäure dargestellten völlig identisch.

Beide Säuren bräunten sich bei 250° und schmolzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 270°. Nach einer älteren Angabe von Smyth¹⁾ soll sich die Säure, ohne zu schmelzen, über 250° zersetzen.

Thionylchlorid und Methylbenzylanilin
resp. Aethylbenzylanilin.

Auch auf eine ätherische Lösung dieser Basen wirkt Thionylchlorid lebhaft ein, doch gelang es nicht, die wahrscheinlich flüssigen Thioverbindungen derselben von den Basen selbst zu trennen. Dagegen kann man leicht die gebildeten Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze isoliren, die in alkalischem Wasser schwer löslich sind. Zu diesem Zweck wird das Einwirkungsproduct der genannten Substanzen in Wasser und Salzsäure gelöst, mit überschüssiger Natronlauge gefällt und die ölige Masse abfiltrirt, wobei ausser Wasser auch ein Theil der öligen Base abläuft. Die auf dem Filter befindliche Masse wird dann mit Aether abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auch aus dem wässerigen alkalischen Filtrat scheidet sich noch ein Theil des Natriumsalzes beim Stehen in farblosen, glänzenden, blätterigen Krystallen aus.

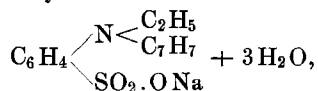
Methylbenzylanilinsulfonsaures Natrium,



Die eben beschriebenen Krystalle dieses Salzes schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, das wasserfreie Salz bei 238°. Die Verbindung ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in quadratischen, perlmutterglänzenden Tafeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	47.59	47.80 pCt.
H	5.66	5.75 »
N	3.96	4.17 »
S	9.07	9.10 »
Na	6.51	6.28 »

Aethylbenzylanilinsulfonsaures Natrium,



gleichet dem vorher beschriebenen Salz völlig und schmilzt bei 222°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	8.72	8.82 pCt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1243.

Thionylchlorid und Methyldiphenylamin.

Auf Methyldiphenylamin wirkt das Thionylchlorid viel träger ein wie auf die vorhergehenden tertiären Amine, so dass die Reaction durch längeres Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt werden muss. Es scheidet sich dann eine blaue, dicke Flüssigkeit aus, die, durch Erhitzen mit Salzsäure von überschüssigem Methyldiphenylamin getrennt, eine harzartige Masse darstellt, die sich als ein salzsaures Salz ergab und mit Natronlauge behandelt in eine gleichfalls nicht krystallinische, farblose Base überging. Letztere löst sich in heissem Alkohol und färbt sich mit jeder Spur Salzsäure blau. Die Untersuchung dieser Reaction ist noch nicht abgeschlossen und soll unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid wiederholt werden.

Ebenso wie Thionylchlorid wirkt auch das Selenylchlorid auf tertiäre aromatische Amine ein, indem den Thioverbindungen entsprechende Selenoverbindungen entstehen. Wir werden dieselben in einer weiteren Mittheilung beschreiben.

Auch mit dem Studium der Einwirkung der genannten Chloride auf secundäre und primäre aromatische Amine sind wir beschäftigt.
Aachen, im Februar 1890.

84. A. Michaelis und B. Philips: Zur Kenntniss des Thiacetessigesters.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Bei dem Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf organische Verbindungen ergab sich, dass sich dieses Chlorid sehr leicht mit Acetessigester umsetzt. Lässt man ein Gemisch beider Substanzen in geschlossenen, oder noch besser in offenen Gefässen einige Zeit stehen, so scheiden sich farblose Krystalle in reichlicher Menge aus, die sich leicht durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Dieselben erwiesen sich ihren Eigenschaften, sowie ihrer Zusammensetzung nach als der zuerst von Hübner¹⁾ dargestellte, dann von Deslisle²⁾ durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 2090.

²⁾ Diese Berichte XX, 2008; XXII, 306.