

### 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 Selenverbindungen 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 Hübner<sup>1)</sup> dargestellte, dann von Deslisle<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf

---

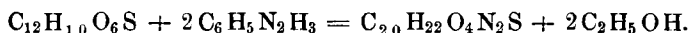
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 2090.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2008; XXII, 306.

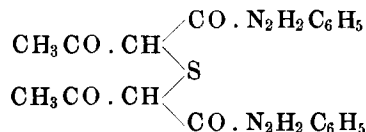
Acetessigester erhaltene, zuletzt von Schönbrodt<sup>1)</sup> und von Buchka und Sprague<sup>2)</sup> näher untersuchte Thiacetessigester,  $C_{12}H_{10}O_6S$ . Nur der Schmelzpunkt lag stets etwas höher (bei 100 bis 101°) wie derjenige der mit Chlorschwefel erhaltenen Substanz, ein Unterschied, der nicht sehr ins Gewicht fällt, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung, wie alle oben genannten Chemiker fanden, von mancherlei nicht immer genau festzustellenden Bedingungen abhängig ist. Um die von uns erhaltene Substanz näher zu charakterisiren, liessen wir Phenylhydrazin darauf einwirken und erhielten dabei, wie Buchka und Sprague, in warmer alkoholischer Lösung und bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin rothgelbe Nadeln, die bei 156° schmelzen und die nach den oben genannten Chemikern Phenylmethylpyrazolonazobenzol sind. Bringt man dagegen eine Lösung der Verbindung in Eisessig mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin zusammen und lässt in der Kälte stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit viel schwächer gefärbte Krystalle einer anderen Verbindung ab, die durch Abpressen, Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht farblos erhalten werden. Diese Verbindung erwies sich als schwefelhaltig und die Analysen führten zu der Formel  $C_{20}H_{22}O_4N_2S$ .

	Berechnet	Gefunden
N	13.50	13.30 pCt.
S	7.73	7.74 »
C	57.97	58.15 »
H	5.31	5.55 »

Die Verbindung ist danach aus 1 Molekül Thiacetessigester und 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol entstanden:



Man kann sie mithin als Thiacetessigsäurephenylhydrazid

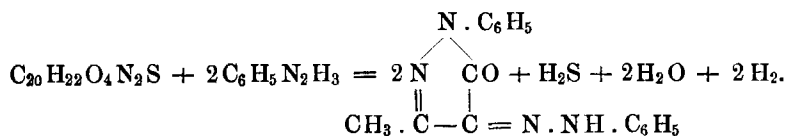


betrachten, doch ist die Constitution auch möglicherweise eine andere. Die Verbindung bildet farblose, in Eisessig schwer, in heissem Alkohol etwas leichter lösliche Krystalle, die sich bei 185° zersetzen. Erwärmt man die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Phenylhydrazin, so entstehen die oben angeführten rothgelben Nadeln, die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 197.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2541.

nach Buchka und Sprague Phenylmethylpyrazolonazobenzol sind, unter Austritt von Schwefelwasserstoff, Wasser und Wasserstoff:



Merkwürdig ist, dass bei dieser Reaction, die doch bei relativ niedriger Temperatur verläuft, ein Austritt von Wasserstoff, resp. eine Reduction von Phenylhydrazin stattfindet.

Durch Wechselwirkung von Thionylchlorid mit Acetessigester entsteht also ebenso wenig, wie bei der Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Aminen eine Thionylverbindung, sondern es findet immer Bildung von Thioverbindungen statt.

Auch Selenoxychlorid scheint in ähnlicher Weise unter Bildung einer krystallisirten Selenverbindung einzumischen, deren Untersuchung der Eine von uns (M.) ausführen lassen wird.

Aachen, im Februar 1890.

Nächste Sitzung: Montag, 10. März 1890, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.