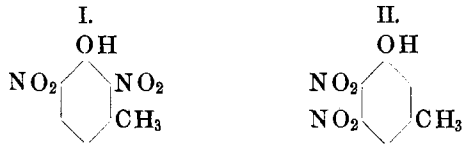


Combinationen, entsprechend den beiden nachstehenden Formeln, möglich:



Bei einer der Formel II entsprechenden benachbarten Stellung der Nitrogruppen würde sich wohl die bei allen derartigen Körpern beobachtete Labilität der einen von diesen Gruppen geltend machen, da aber der Körper ein Kochen mit Alkalilauge ohne Veränderung erträgt, so ist die erste Formel die am meisten wahrscheinliche.

Für dieselbe spricht auch die Thatsache, dass zwei Nitrogruppen meistens zu einander in Metastellung und nur dann in Orthostellung zu einander treten, wenn für Jene kein Platz mehr vorhanden ist.

Das Dinitrometakresol konnte durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt werden, welcher bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel bildet, in einer Kältemischung aber zu gelbbraunen, bei $+ 22^{\circ}$ schmelzenden Blättchen erstarrt.

Durch Reduction wurde dasselbe in eine Diamidoverbindung übergeführt, welche ein gut krystallisirbares Chlorhydrat liefert. Aus dieser Verbindung liess sich durch Behandlung mit Orthodiketonen kein Azin oder Chinoxalin erhalten, ein Umstand, welcher ebenfalls gegen die Orthostellung und für die Metastellung der Amido- beziehungsweise Nitrogruppen spricht.

Basel. Universitätslaboratorium.

576. A. Michaelis und R. Herz: Ueber die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 28. November.)

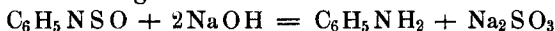
In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und secundäre, unsymmetrische Hydrazine Verbindungen entstehen, in denen die beiden Wasserstoffatome der Gruppe NH_2 durch das zweiwerthige Thionyl ersetzt sind. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gleiche Substitution auch in den einfachen Aminen selbst möglich wäre, eine Vermuthung, die sich in der That bestätigt und hinsichtlich der Leichtigkeit

keit der Umsetzung und der Beständigkeit der gebildeten Producte unsere Erwartung bei Weitem übertroffen hat.

Thionylanilin, $C_6H_5N:SO$.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin ist zuerst von H. Schiff¹⁾ im Jahre 1857, wenn auch nur oberflächlich, untersucht worden. Schiff glaubte durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid ein Thionylamid, $SO(NH_2)_2$, erhalten zu haben und vermuthete desshalb in dem Reactionsproduct zwischen Thionylchlorid und Ammoniak auch ein entsprechendes Thionylanilid $SO \left\langle \begin{array}{l} NH C_6 H_5 \\ NH C_6 H_5 \end{array} \right.$. Beide Annahmen erwiesen sich jedoch später als unrichtig. Eingehender wurde das Verhalten von Thionylchlorid zu Anilin von Böttinger²⁾ im Jahre 1878 studirt, der beide Körper mit Benzol verdünnt aufeinander einwirken liess. Er erhielt so neben salzsaurem Anilin »ein dunkles Oel, welches den charakteristischen, stechenden Geruch des Schwefelchlorürs zeigt«, das aber wahrscheinlich nichts Anderes war, als das von uns entdeckte Thionylanilin.

Bei unserer Untersuchung verfahren wir zum Studium der Einwirkung der genannten Substanzen aufeinander in ähnlicher Weise wie Böttinger. 20 g Anilin wurden in etwa dem doppelten Volum trocknen Benzols gelöst und gleichfalls mit Benzol verdünntes Thionylchlorid (20 g) hinzugefügt. Anfangs tritt hierbei unter Abscheidung eines festen Körpers und unter starker Erhitzung eine heftige Reaction ein; später kann man den Rest der Lösung ohne wesentliche Reactionserscheinungen auf einmal hinzufügen. Die breiige Masse wird nun auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei aufs Neue eine heftige Reaction eintritt und der Kolbeninhalt ganz dünnflüssig wird. Man filtrirt nach dem Erkalten von dem dicht krystallinischen, salzsauren Anilin ab, was sehr leicht und glatt von statten geht, wäscht etwas mit Benzol nach und unterwirft das klare, hellbraune Filtrat der Destillation. Sobald das Benzol übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch und es destillirt zwischen 198 und 200° eine gelbe, eigentlich aromatisch und zugleich etwas stechend riechende Flüssigkeit über. Diese ist nach nochmaliger Destillation vollkommen rein und stellt, wie die Resultate der Analyse ergaben, das Thionylanilin, $C_6H_5N:SO$, dar. Es wird von Wasser und verdünnten Säuren nur langsam zersetzt, rasch und unter starker Erhitzung von Alkalilauge, indem schwefligsaures Salz und Anilin entsteht:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 111.

²⁾ Diese Berichte XI, 1407.

eine Zersetzung die vollkommen der des Thionylphenylhydrazons analog ist und sehr bequem zur quantitativen Bestimmung des Schwefels benutzt wird. Die reine Verbindung siedet bei 200° und riecht eigenthümlich aromatisch, entfernt an Chlorschwefel erinnernd, ganz ähnlich wie Thionylverbindungen der secundären unsymmetrischen Hydrazine z. B. $C_6H_5NC_2H_5 \cdot NSO$.

Thionyl-*p*-Toluidin, $C_7H_7N : SO$.

Paratoluidin verhält sich ganz so gegen Thionylchlorid wie Anilin. Das erhaltene Thionyltoluidin destillirt bei etwa 224° als aromatisch riechende gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu wohl ausgebildeten gelben Krystallen erstarrt, welche bei etwa 7° schmelzen. Mit Alkali bildet die Verbindung leicht Toluidin und schwefligsaures Salz.

In ganz entsprechender Weise verhält sich auch Thionylchlorid zum Cumidin unter Bildung des sehr beständigen Thionylcumidins. Wahrscheinlich ist die Reaction eine ganz allgemeine, so dass das Thionyl für die primären Amine eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie die Nitrosogruppe für die secundären Amine.

Wir sind mit der weiteren Ausarbeitung dieses neu erschlossenen Gebietes beschäftigt und der Eine von uns (M) möchte die Herren Fachgenossen bitten das Studium der Thionylamine ihm und seinen Mitarbeitern für einige Zeit zu überlassen.¹⁾

Rostock, den 27. November 1890.

577. J. Ruhl: Ueber Thiophenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei den Untersuchungen über Thionylphenylhydrazone, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Michaelis begonnen habe, stellte es sich heraus, dass für diese Körperklasse ein Thiophenylhydrazin von besonderem Interesse sei. Ich habe daher Versuche zur Darstellung desselben angestellt und die gesuchte Verbindung unter Anwendung des von Merz und Weith dargestellten Thioanilins auch leicht erhalten. Diazotirt man letzteres in salzsaurer Lösung, versetzt mit Natriumsulfit und reducirt mit Zinkstaub, so wird es glatt in die

¹⁾ Das Thionylanilin, Thionyltoluidin und analoge Thionylamine sind von mir zum Deutschen Reichspatent angemeldet. Michaelis.