

Durch die Darstellung des Thionyläthylamins ist die Möglichkeit der Einführung des Thionyls auch in die aliphatischen Amine nachgewiesen. Wir sind damit beschäftigt, auch diese Art der Thionylamine eingehend zu studiren.

Ich möchte zuletzt noch hervorheben, dass nach Darstellung der Thionylamine nunmehr das Verhalten des Thionylchlorids gegen alle drei Klassen der aromatischen Amine festgestellt ist: Die tertiären aromatischen Amine bilden mit Thionylchlorid Thioverbindungen und Sulfosäurechloride, die secundären Thionylderivate, bei denen das Thionyl in den aromatischen Rest eintritt, die primären Thionylamine.

Rostock, März 1891.

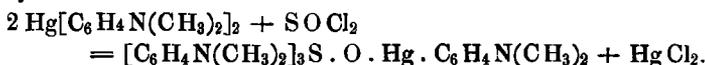
197. A. Michaelis und E. Godchaux: Ueber aromatische Sulfine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Michaelis.)

In früheren Mittheilungen haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin nicht Thionyldimethylanilin, sondern Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfonchlorid erhalten werden, während durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Monomethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt Thionylmonomethylanilin $\text{SO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$ entstand. Nachdem wir nun weiter durch Versuche constatirt hatten, dass auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich aus Dimethylanilin und Thionylchlorid kein Thionyldimethylanilin erhalten lässt, versuchten wir zuletzt ein solches durch Einwirkung des von Schenk und dem Einen von uns dargestellten Quecksilberdimethylanilins auf Thionylchlorid zu erhalten. Auch diese Reaction führte jedoch nicht zu dem erwarteten Resultate, sondern wir erhielten zu unserer Ueberraschung ein Product, aus dem sich nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff ein methylamidirtes Triphenylsulfinchlorid, nämlich Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S Cl}$ mit Leichtigkeit erhalten liess. Entsprechend den Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen geht die Reaction ganz ähnlich wie bei der Darstellung tertiärer Alkohole nach der Buttlorow'schen Methode

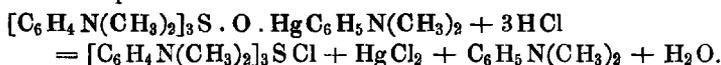
so vor sich, dass 2 Moleküle Quecksilberdimethylanilin auf 1 Molekül Thionylchlorid einwirken:



Die als dichter Niederschlag ausgeschiedene Verbindung



wird beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt, indem sich Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, Dimethylanilin und Quecksilberchlorid bilden, und nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff lässt sich durch Ausfällen mit Natronlauge das Sulfinchlorid leicht isolieren. Die Zersetzung des angeführten Zwischenproductes durch Salzsäure erfolgt in ganz ähnlicher Weise wie die Zersetzung des Zwischenproducts bei der Buttlerowschen Reaction durch Wasser:



Aus dem Sulfinchlorid lassen sich leicht das Hydroxyd, Bromid und Jodid darstellen, alles schön krystallisirte Verbindungen.

Der Grund für die Auffindung der aromatischen Sulfine liegt wahrscheinlich darin, dass sich das Quecksilberdimethylanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Thionylchlorid umsetzt, während andere Quecksilberverbindungen, wie das Quecksilberdiphenyl, erst bei hoher Temperatur einwirken, wobei eine Bildung von Sulfinen, die sich bei diesen Temperaturen zersetzen, nicht wohl möglich ist. Aus diesem Grunde hat der Eine von uns die Darstellung einer ganzen Reihe von aromatischen Quecksilberverbindungen in Angriff nehmen lassen, um dieselben hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Thionylchlorid zu untersuchen.

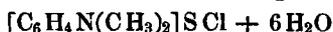
Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S} \cdot \text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}.$

Zur Darstellung des Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorides verfährt man am besten in folgender Weise.

10 g Quecksilberdimethylanilin wurden in 200 bis 250 ccm Benzol gelöst und zu der lauwarmen Lösung allmählich und unter stetem Umschütteln 1.5 bis 2 g Thionylchlorid in 30 ccm Benzol gelöst hinzugesetzt. Es schied sich sofort ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der gegen Schluss der Reaction sich zusammenballte, eine rothe oder braune Färbung annahm und bei etwas überschüssigem Thionylchlorid grün wurde. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, an der Luft getrocknet, mit Wasser ausgewaschen und alsdann mit mässig concentrirter Salzsäure so lange gekocht, bis er unter Zurücklassung einer kleinen Menge gelben Pulvers vollkommen in Lösung gegangen war. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese

kalte Lösung wurde dann das Quecksilber entfernt und das Filtrat ohne vorhergehende Vertreibung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte mit Natronlauge gefällt. Es schied sich alsdann das Sulfinchlorid in gelben Flocken aus, die durch gleichfalls ausgefälltes Dimethylanilin verunreinigt waren. Der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in warmem Alkohol gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure etwa noch anhaftendes Natron als Carbonat gefällt und nach dem Zusatz von Wasser zur Vertreibung des Dimethylanilins einige Zeit gekocht. Nach Zusatz von Thierkohle wurde nun die eingeeengte Lösung filtrirt, worauf sich beim Erkalten sofort reichliche Mengen des Sulfinchlorides in farblosen flimmernden Nadeln ausschieden. Aus einer verdünnten Lösung schoss es beim Verdunsten derselben in gelben, centimeterlangen, dicken Krystallen an. Sind die Krystalle dunkelbraun gefärbt, so empfiehlt es sich, dieselben nochmals zu lösen und mit Thierkohle aufzukochen. Auch kann man, um das Sulfinchlorid von jeder Spur anorganischer Verbindungen zu befreien, dasselbe aus seiner wässrigen Lösung durch Chloroform ausschütteln.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab auf die Formel



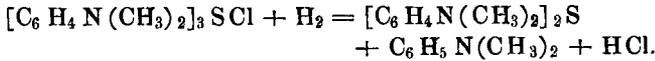
stimmende Werthe:

- 0.1808 g gaben 0.3544 g Kohlensäure und 0.1272 Wasser.
 0.1930 g gaben 0.3779 g Kohlensäure und 0.1370 Wasser.
 0.2167 g gaben 0.0974 g Baryumsulfat.
 0.1682 g gaben 12.2 cem Stickstoff bei 22° mit 743 mm Druck.
 0.3297 g gaben 0.0876 g Chlorsilber.
 0.2831 g gaben auf 120—125° erhitzt einen Gewichtsverlust von 0.0580 g.
 1.0643 g gaben auf 125° erhitzt einen Gewichtsverlust von 0.2154.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	33.78	53.46	53.43 pCt.
H	7.84	78.2	7.88 »
S	5.98	6.18	— »
N	7.84	8.03	— »
Cl	6.63	9.57	— »
H ₂ O	20.17	20.48	20.24 »

Das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid schmilzt bei 98° im Krystallwasser, wird bei 120° wieder fest und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 150°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in heissem, ziemlich schwer löslich, aber nicht unlöslich in kaltem Wasser. Sie ist durch ihre drei methylirten Amidogruppen eine Base, löst sich daher leicht in Säuren und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus.

Durch Einwirkung reducirender Substanzen wird das Sulfinchlorid in Thiodimethylanilin und Dimethylanilin übergeführt:



Es geschieht dies z. B. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung des Chlorids in Alkohol oder durch Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Lösung desselben im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Aus diesem Grunde bildet sich auch bei der Darstellung des Chlorids nach der angegebenen Methode durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs bei der Ausfällung des Quecksilbers leicht etwas Thiodimethylanilin und muss jede Erwärmung bei dieser Ausfällung vermieden werden. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, bildet das Sulfinchlorid leicht wohlcharakterisirte Doppelsalze.

Platinchlorid-Doppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{Pt Cl}_4$,

fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

0.2522 g gaben beim Glühen 0.0415 pCt.

0.4370 g gaben beim Glühen 0.0546 pCt.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
16.28	16.45	16.54 pCt.

Die Verbindung schmilzt unter Aufblähen und Verkohlen bei etwa 190°

Quecksilberchlorid-Doppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S Cl}, \text{Hg Cl}_2$, bildet sich als weisser, dichter Niederschlag beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Chloride und ist leicht löslich in Salzsäure.

0.4115 g gaben 0.1382 g Schwefelquecksilber.

Berechnet	Gefunden	
	Hg	
28.63	28.95 pCt.	

Schmelzpunkt 220°. Auch auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der salzsauren Lösung des Sulfinchlorids fällt ein weisser Niederschlag, der jedoch keine constante Zusammensetzung besass.

Pikrat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S Cl}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, fällt aus der salzsauren Lösung des Chlorids auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure als röthlich-gelber Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, in prächtigen quadratischen Blättchen anschießt.

0.2451 g lieferten 27.1 cem Stickstoff bei 16° und 760 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 12.78	12.79 pCt.

Das Pikrat schmilzt bei 135.0° zu einer gelben, durchsichtigen Flüssigkeit, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfhydroxyd,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S}\cdot\text{OH} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorid lässt sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Hydroxyd überführen, wenn man seine wässrige, lauwarne Lösung stark mit feuchtem Silberoxyd schüttelt. Verdunstet man die filtrirte Lösung zur Trockne, nimmt nochmals in Wasser auf und dampft abermals bis zu einem kleinen Rest ab, so erstarrt das Ganze zu einer weichen Krystallmasse. Das lufttrockene Krystallpulver enthielt erhebliche Mengen Krystallwasser; dasselbe liess sich durch Trocknen bei 90—100° nicht genau bestimmen, weil sich das Hydroxyd bei dieser Temperatur etwas veränderte. Eine Verbrennung und eine Schwefelbestimmung ergaben einen Gehalt von 7 Mol. Wasser:

0.1887 g lieferten 0.3698 g Kohlensäure und 0.1403 g Wasser.

0.2331 g lieferten 0.0990 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	53.83	53.73 pCt.
H	8.22	8.30 »
S	5.84	5.98 »

Auch im trockenen Vacuum wird das Krystallwasser abgegeben.

Das Hydroxyd schmilzt bei 80—90° im Krystallwasser, bei 200° im wasserfreien Zustande. Es krystallisirt aus Wasser in feinen gelblichen Nadeln, ist leicht löslich in diesem und reagirt stark alkalisch, zieht aber keine Kohlensäure an der Luft an. Durch Zusatz von Brom- und Jodwasserstoff erhält man leicht das Sulfinbromid und -jodid.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfbromid,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{SBr}$.

Die Verbindung wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Hydroxydes mit nur so viel Bromwasserstoffsäure versetzt, als zur Neutralisation der Gruppe S·OH nöthig ist. Es scheidet sich daher beim vorsichtigen Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure in feinen weissen Nadelchen aus; der durch mehr Bromwasserstoffsäure in Lösung übergegangene Theil wird durch Natronlauge gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zuletzt wird das gesammte Bromid durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhält es so in weissen, gut ausgebildeten Kryställchen, die kein Krystallwasser enthalten, aber geringe Mengen von Wasser hartnäckig zurückhalten. Es wurde deshalb bei 100—120° zur Analyse getrocknet.

0.2906 g lieferten 0.1170 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	16.94	17.14 pCt.

Das Bromid schmilzt bei 240°, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinjodid,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S}\cdot\text{J}$.

Das Jodid wird fast quantitativ als gelbliches Pulver beim Versetzen der Lösung des Hydroxydes mit Jodwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine glänzende Kryställchen, die ebenso wie das bromidwasserfrei waren.

0.3218 g lieferten 0.1450 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	24.39	24.34 pCt.

Das Jodid schmilzt bei 242° , ist in Wasser, auch in heissem, nicht sehr leicht löslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

Zum Schluss möchten wir noch hinzufügen, dass wir aus dem Thiodimethylanilin durch Addition keine der beschriebenen Verbindungen zu erhalten vermochten. Erhitzt man z. B. Thiodimethylanilin mit Bromdimethylanilin, in dem ja das Bromatom relativ leicht beweglich ist, so erfolgt nicht die Bildung des Sulfimbromides.

In den vorstehend beschriebenen Verbindungen muss man wohl unzweifelhaft den Schwefel vierwerthig annehmen. Da sich dieselben aber in glatter Reaction aus dem Thionylchlorid erhalten lassen, so enthält auch dieses vierwerthigen Schwefel und ist somit ganz analog dem Carbonylchlorid constituirte. Das Thionyl = SO hat also am Schwefel zwei freie Valenzen und ist in den Thionylaminen, die den Isocycansäureestern entsprechen, durch den Schwefel am Stickstoff doppelt gebunden. Wollte man in den Thionylaminen den Schwefel zweiwerthig annehmen, so würde man bei dreiwertigem Stickstoff in den Nitroverbindungen in den Thionylaminen eine der Nitrogruppe

—N $\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ entsprechende Sulfonitrogruppe —N $\begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ annehmen müssen,

womit das Verhalten der Thionylamine wenig übereinstimmt.

Dem vierwerthigen Kohlenstoff steht also ein vierwerthiger Schwefel gegenüber und den Derivaten des vierwerthigen Kohlenstoffs, d. h. den organischen Verbindungen, eine nicht kleine Zahl von Derivaten des vierwerthigen Schwefels. Beim Vergleich derselben ergibt sich aber, dass trotz der formalen Uebereinstimmung die Unterschiede in physikalischer und chemischer Beziehung stets viel grösser sind als die Analogien, was in der Verschiedenheit der Atome Kohlenstoff und Schwefel seinen natürlichen Grund hat. Dem oben beschriebenen Hexamethyltriamidotriphenylhydroxyd, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S}\cdot\text{OH}$, steht z. B. die Base des Methylviolett, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{C}\cdot\text{OH}$, gegenüber, erstere giebt mit Salzsäure das farblose Sulfinchlorid, letztere das

ntensiv färbende Methylviolett. Die Isocyansäureester geben mit den Aminen Harnstoffe, die Thionylamine nicht u. s. w.

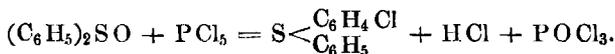
Die Zahl der einander correspondirenden Derivate des vierwertigen Schwefels und Kohlenstoffs lässt sich noch erheblich vergrössern. Dem Kohlensäureäthylester, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, steht der Schwefligsäureäthylester, $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, der Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die unterschweflige Säure nach der Formel von Bernthsen, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, dem Benzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das Thionylbenzol, $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (Diphenylsulfonyd) von C. Colby und M. Loughlin, einem noch nicht bekannten, aber sicher existirenden Methylamidobenzophenon, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$, das von uns beschriebene Thionylmonomethylanilin, $\text{SO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$ gegenüber. Bezüglich des Thionylbenzols möchten wir noch bemerken, dass diese, aus einem Gemisch von 1 Theil Aether und 3 Theilen Ligroin in prachtvollen, schwach gelbgefärbten dicken Krystallen anschliessende, Substanz indifferent gegen Phenylhydrazin, also in ihrem Verhalten von dem Benzophenon völlig verschieden ist. Mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen zusammengebracht, zerfliesst sie unter lebhafter Erwärmung und Salzsäureentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei der Destillation Phosphoroxychlorid und ein bei $305-315^\circ$ siedendes dickes Oel liefert. Letzteres erwies sich, nachdem es durch wiederholte Destillation und Stehen über Kalk zur Entfernung von gelöster Salzsäure gereinigt war, als Monochlorthiobenzol, $\text{S} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

0.1911 g gaben 0.4589 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	65.34	65.48 pCt.
H	4.09	3.90 »

Neben dieser Verbindung waren noch geringe Mengen eines festen, bei 88° schmelzenden Körpers entstanden, der hiernach wahrscheinlich das von Krafft¹⁾ durch Chlorirung von Phenylsulfid erhaltene Dichlorthiobenzol war.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf Thionylbenzol verläuft also im Wesentlichen nach der Gleichung:



Man kann wohl annehmen, dass zuerst $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCl}_2$ entsteht, dass aber das am Schwefel nur lose gebundene Chlor sofort chlorirend auf ein Phenyl einwirkt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1165.

Das Monochlorthiobenzol ist ein farbloses schweres Oel, das bei 305—310° nicht ganz ohne Zersetzung siedet und durch Stehen über Kalk von (bei der Destillation immer in geringer Menge entstehender) Salzsäure befreit, einen angenehm aromatischen Geruch besitzt.

Dem Cyan, CN.CN, kann man den Schwefelstickstoff, dem Cyanchlorid, CNCl, das von Demarçay¹⁾ dargestellte Chlorid, SNCl, gegenüberstellen. Auch die Cyanurverbindungen finden in den von Demarçay¹⁾ erhaltenen Thiotriazolverbindungen, welche die Gruppe (NS)₃ enthalten, in gewisser Weise ihr Gegenbild. Es eröffnen solche Vergleiche eine weite Perspective auf die Chemie des vierwerthigen Schwefels, die zu weiteren eingehenden Forschungen in dieser Richtung einladet.

Zum Schluss sei es uns gestattet, die oben besprochenen Derivate des vierwerthigen Kohlenstoffs und vierwerthigen Schwefels einander übersichtlich gegenüberzustellen:

C O ₂ ,	S O ₂ ,
Kohlendioxyd.	Schwefeldioxyd.
C O Cl ₂ ,	S O Cl ₂ ,
Carbonylchlorid.	Thionylchlorid.
C O (O C ₂ H ₅) ₂ ,	S O (O C ₂ H ₅) ₂ ,
Kohlensäureester.	Schwefligsäureester.
C O (C ₆ H ₅) ₂ ,	S O (C ₆ H ₅) ₂ ,
Benzophenon.	Thionylbenzol.
C O < $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$,	S O < $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$,
Methylamidobenzophenon.	Thionylmonomethylanilin.
C O N C ₆ H ₅ ,	S O N C ₆ H ₅ ,
Isocyan säurephenylester.	Thionylanilin.
C(OH)[C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂] ₃ ,	S(OH)[C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂] ₃ ,
Methylviolett.	Sulfinchlorid.
H ₂ C ₂ O ₄ ,	H ₂ S ₂ O ₄ ,
Oxalsäure.	unterschweflige Säure.
C N . C N,	S N . S N,
Cyan.	Schwefelstickstoff.
C N Cl,	S N Cl,
Cyanchlorid.	Schwefelstickstoffchlorid.

Rostock, im März 1891.

¹⁾ Compt. rend. 91, 854, 1066; mein Lehrb. der anorg. Chemie 2, 1315.