

nur zum Teil gelungen sein. Namentlich beim 1. Verfahren (6-malige Extraktion des getrockneten Tannins mit Äther — ich habe wochenlang im Soxhlet extrahiert —) muß die Gluco-gallussäure in Lösung, also in das Tannin hineingegangen sein. Ebenso wird bei der 3. Methode (Reinigung über das Kaliumsalz) die Gluco-gallussäure zum Teil mit ausgefallen sein.

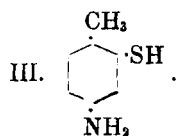
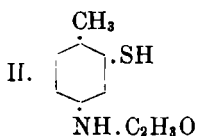
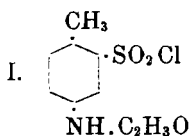
192. Th. Zincke und H. Rollhäuser: Über 4.2-Amino-tolyl-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1912.)

Über Amino-mercaptane des Toluols liegen schon einige kurze Mitteilungen vor¹⁾, eingehend untersucht ist aber noch keine der hierher gehörenden Verbindungen.

Unsere Versuche beziehen sich auf das 4-Amino-tolyl-2-mercaptan (III), dessen Acetylverbindung (II) leicht aus dem Chlorid der 4.2-Acettoluidin-sulfosäure (I) dargestellt werden kann.



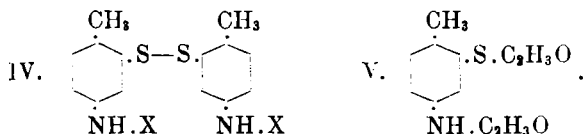
Die Acettoluidin-sulfosäure entsteht durch Sulfurieren von *p*-Acettoluid mit rauchender Schwefelsäure²⁾, wobei die Sulfogruppe in *meta*-Stellung zur Amidogruppe tritt. Der sichere Beweis hierfür wurde dadurch erbracht, daß eine Anzahl von Umwandlungsprodukten der Acetaminosäure — es sind die durch die Formeln III, IV, VI und VII ausgedrückten Verbindungen — auch von der 4.2-Nitrosulfosäure ausgehend dargestellt wurden; die Übereinstimmung war eine vollständige.

Die 4-Acettoluidin-2-sulfosäure geht schon beim Kochen mit Wasser in die 4.2-Toluidin-sulfosäure über, welche auf diese Weise leicht und bequem dargestellt werden kann.

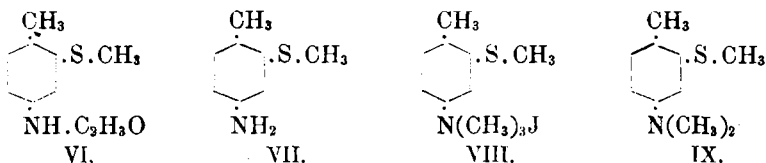
¹⁾ Hoß, B. **14**, 492 [1881]; Jacobson und Ney, B. **22**, 908 [1889].

²⁾ Junghahn, B. **33**, 1366 [1900]; nähere Angaben fehlen.

Das Amino-mercaptan (III) und ebenso seine Acetoverbindung (II) lassen sich durch Oxydation in die zugehörigen Disulfide (IV. $X = H$ oder C_2H_5O) überführen; auch eine Diacetylverbindung des Mercaptans (V) konnte dargestellt werden, woraus sich ebenfalls ergibt, daß NH_2 und SH nicht in *ortho*-Stellung zu einander stehen können: es hätte sonst die von Heß¹⁾ beschriebene Äthylenverbindung entstehen müssen.



Das Acetamino-mercaptan (II) läßt sich leicht in die Methylverbindung (VI) überführen, aus welcher durch Verseifen das Amino-methylsulfid (VII) dargestellt werden kann. Beim Erhitzen mit Jodmethyl geht es in das quaternäre Ammoniumjodid (VIII) über, welches leicht Jodmethyl abspaltet und das Dimethylamino-methylsulfid (IX) gibt; ein Sulfoniumjodid konnte dagegen nicht erhalten werden.



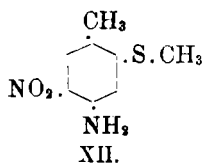
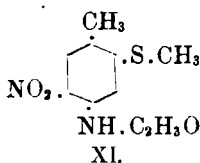
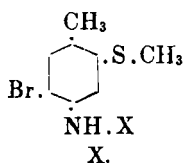
Das Ammoniumjodid (VIII) addiert 2 bzw. 4 Atome Jod, welche durch Chlor verdrängt werden können (vergl. den experimentellen Teil).

Beim Behandeln mit Brom gibt sowohl das Acetamino-methylsulfid (VI), als auch die Aminoverbindung selbst (VII) zunächst ein Bromadditionsprodukt, welches sehr unbeständig ist und sich rasch in ein Substitutionsprodukt umwandelt. Das Brom tritt hierbei jedenfalls in *ortho*-Stellung zur Amidogruppe, wie es Formel X ausdrückt. ($X = H$ oder C_2H_5O .)

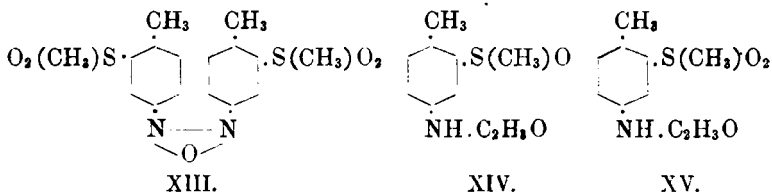
Auch Salpetersäure wirkt leicht auf das Acetamino-methylsulfid (VI) ein, neben dem noch zu besprechenden Sulfoxyd entsteht ein Nitroderivat, welches leicht verseift und in das Nitro-amido-methylsulfid übergeführt werden kann. Durch Reduktion gibt es eine Diamidoverbindung, welche mit Benzil ein Chinoxalin liefert. Die Nitrogruppe ist also neben die Amidogruppe getreten

¹⁾ B. 14, 493 [1881].

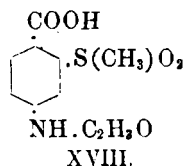
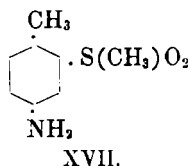
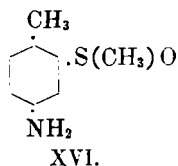
und wahrscheinlich in *para*-Stellung zur S.CH₃-Gruppe. Den Nitroverbindungen würden dann Formel XI und XII zukommen.



Eisenchlorid oxydiert das Amino-tolyl-methylsulfid (VII) zu braunen amorphen Produkten; ein gut charakterisierter chinoider Farbstoff, wie er aus 4-Aminophenyl-methylsulfid erhalten worden ist¹⁾, entsteht hier nicht, vielleicht deshalb nicht, weil die *para*-Stellung besetzt ist. Im Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd zeigen die beiden Amino-methylsulfide aber eine vollständige Übereinstimmung; auch die Tolyilverbindung (VII) gibt bei der Oxydation mit Perhydrol ein Azoxysulfon (XIII).



Das Acetaminotolyl-methylsulfid (VI) wird dagegen von Wassersuperoxyd glatt zum Acetylsulfoxyd (XIV) bzw. zum Acetylsulfon (XV) oxydiert. Die Verseifung des Acetylsulfoxyds zum Sulfoxyd (XVI) bietet Schwierigkeiten, sie gelingt nur mit Hilfe von starkem Alkali, während sich das Acetylsulfon (XV) auch von Salzsäure leicht zum Sulfon (XVII) verseifen läßt.



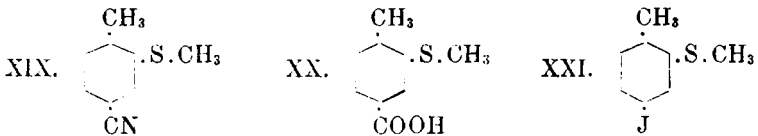
Bromwasserstoff verwandelt das Acetylsulfoxyd, sowie auch das Sulfoxyd (XIV und XVI) in die schon erwähnten Bromsubstitutionsprodukte (X), wobei sich jedenfalls zunächst Perbromide bilden²⁾.

¹⁾ B. 44, 614 [1911].

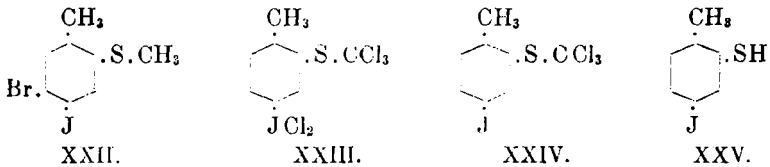
²⁾ Vergl. auch Zincke und Jörg, B. 42, 3370 [1909].

Auch mit Permanganat läßt sich die Acetaminoverbindung (VI) oxydieren; man erhält das Acetylsulfon (XV), gleichzeitig aber auch durch weitere Oxydation die zugehörige Carbonsäure (XVIII).

Leicht und glatt läßt sich das Aminotolyl-methylsulfid (VII) diazotieren; aus der Diazoverbindung können dann in bekannter Weise das Nitril (XIX), die Toluylsäure (XX) und die Jodverbindung (XXI) dargestellt werden, während die Überführung in ein Phenol nicht gelungen ist.



Die Jodverbindung (XXI) unterliegt, ähnlich wie das Aminoderivat, leicht der Substitution. Durch Einwirkung von Brom kann sie übergeführt werden in eine Bromjodverbindung, welcher Formel XXII zukommen dürfte; es entsteht zunächst ein Perbromid, das aber leicht Brom abgibt (vergl. den experimentellen Teil).



In ganz anderer Weise wirkt Chlor ein; beim Chlorieren geht S. CH₃ in S. CCl₃ über, und das Jod addiert noch 2 Atome Chlor, es entsteht Verbindung XXIII; das addierte Chlor kann leicht entzogen und so Verbindung XXIV dargestellt werden, welche nun ihrerseits mit Anilin die Spaltung in Triphenyl-guanidin und in das zugrunde liegende Mercaptan (Verbindung XXV) erleidet.

Experimenteller Teil¹⁾.

4-Acetamino-toluol-2-sulfosäure, CH₃.C₆H₃(NH.C₂H₃O). SO₂H, 2H₂O.

Zur Darstellung dieser Säure trägt man in 720 g 20-proz. Oleum langsam 200 g *p*-Acettoluid ein, so daß die Temperatur nicht über 40° hinausgeht, und hält das Gemisch so lange bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe in verdünntem Alkali klar löst. Dann wird das Ganze in etwa 2 kg Eis eingetragen, der entstandene dicke, krystallinische Brei abgesaugt und mit einem Gemisch von 1 Vol. roher Salzsäure und 2 Vol. Wasser ausgewaschen.

¹⁾ Vergl. auch die Dissertation Marburg 1911.

Die Ausbeute beträgt bis 85 % der Theorie. Zur Reinigung wird die Säure in wenig Wasser von 30–40° gelöst, die Lösung mit ca. $\frac{1}{3}$ Vol. konzentrierter Salzsäure versetzt und stehen gelassen.

Die Sulfosäure bildet kleine, weiße Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Sie ist sehr leicht verseifbar; schon durch Kochen mit Wasser wird die Acetylgruppe abgespalten; beständiger sind die Salze. In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich; in Alkohol löst sie sich leicht, schwer in Eisessig.

0.1532 g Sbst.: 0.1338 g BaSO₄. — 1.1542 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 115° 0.1632 g H₂O.

C₉H₁₃O₆NS. Ber. S 12.09, 2 H₂O 13.59.
Gef. » 11.99, » 14.14.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich, doch kann das Kaliumsalz, CH₃.C₆H₃(NH.C₂H₅O).SO₃K, 2H₂O, leicht in reinem Zustand dargestellt werden. Man übergießt die scharf abgesaugte, rohe Sulfosäure mit einer fast gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat im Überschuß. Der Salzbrei wird gut abgesaugt und bei 140° getrocknet. Aus Wasser krystallisiert das Salz in weißen Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser.

1.3187 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 165° 0.1593 g H₂O.

C₉H₁₄O₆NSK. Ber. 2 H₂O 11.75. Gef. 2 H₂O 12.08.

0.2065 g wasserfreie Sbst.: 0.0667 g K₂SO₄.

C₉H₁₀O₄NSK. Ber. K 14.65. Gef. K 14.51.

4-Acetamino-toluol-2-sulfosäurechlorid (Formel I).

100 g gut getrocknetes Kaliumsalz werden in einer Reibschale in die gleiche Menge gepulverten Phosphorpentachlorids auf einmal eingetragen und mit letzterem gut verrührt; es tritt starke Erwärmung und Entwicklung von Salzsäuregas ein. Man rührt so lange, bis die Masse sich verflüssigt hat, läßt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und setzt dann nach und nach fein gemahlene Eis zu, bis die braune Masse zäh und knetbar geworden ist. Nach 20–40 Minuten zerfällt sie und wird heller; man wäscht wiederholt mit Wasser, saugt ab, trocknet auf Ton und krystallisiert aus Benzol um. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt im Durchschnitt 70 % der berechneten.

Das Gelingen der Operation und die Reinheit des Sulfochlorids hängt wesentlich von der Art der Darstellung des Kaliumsalzes und dessen Beschaffenheit ab.

Das Acetamino-toluol-sulfosäurechlorid bildet kleine, farblose Prismen vom Schmp. 124°. In Aceton, Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzol, schwer in Benzin.

0.2714 g Sbst.: 0.4355 g CO₂, 0.1102 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.0838 g AgCl, 0.1380 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₃NSCl. Ber. C 43.61, H 4.07, S 12.95, Cl 14.32.
Gef. » 43.75, » 4.54, » 13.14, » 14.37.

Zur Charakterisierung des Sulfochlorids wurde das Auilid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen, die bei $220\text{--}221^\circ$ schmelzen.

0.2530 g Sbst.: 20.6 ccm N (19° , 728 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 9.18. Gef. N 9.12.

4-Acetamino-tolyl-2-mercaptan (Formel II).

Zu einer Mischung von 50 g Zinkstaub (ca. 70-proz.) mit 200 ccm 96-proz. Alkohol setzt man allmählich unter Rühren 50 g Sulfochlorid und nach dem zweiten oder dritten Eintragen zur Einleitung der Reaktion 2 ccm konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem alles zugegeben ist, läßt man 100 ccm rohe konzentrierte Salzsäure (28 %) zutropfen. Die Temperatur hält sich bei etwa $40\text{--}45^\circ$. Man rührt nun noch einige Zeit den sich ausscheidenden weißen Brei, der im wesentlichen aus Disulfid besteht, und beendet die Reaktion auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen Zinkstaub (im ganzen 20–30 g) und konzentrierte Salzsäure (im ganzen etwa 30 ccm) abwechselnd zusetzt, bis alles nahezu in Lösung gegangen und eine Probe in Natronlauge klar löslich ist. Man saugt vom Zinkschlamm ab, setzt die gleiche Menge kaltes Wasser zu und läßt über Nacht stehen. Das anfangs ölige Produkt wird fest und krystallisiert zum Teil in derben, spießigen Nadeln. Die Lauge enthält noch Mercaptan, welches auf Disulfid verarbeitet werden kann. Zur Reinigung wird das rohe Mercaptan in Alkali gelöst, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt und das sich abscheidende Öl nach dem Erstarren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Acetamino-mercaptan ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig; ziemlich schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in kleinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 95° . Beim Liegen an der Luft geht es langsam in Disulfid über, schneller in alkalischer Lösung. Ferrichlorid und Bromwasser oxydieren ebenfalls zum Disulfid.

0.1249 g Sbst.: 0.1638 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONS}$. Ber. S 17.70. Gef. S 18.01.

4-Amino-tolyl-2-mercaptan (Formel III).

In einem weiten Reagenzglas überdeckt man das salzsaure Salz dieser Base (vergl. unten) mit der 10–15-fachen Menge wasserhaltigen Äther und setzt krystallisiertes Natriumsulfid im Überschuß zu. Man erwärmt gelinde, schüttelt, bis sich das salzsaure Salz zersetzt hat, trennt den Äther und läßt im Vakuum verdunsten, wobei das Mercaptan als weiße, feste Masse zurückbleibt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, wird es gereinigt.

Das Amino-mercaptan krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 47^{01}). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer

¹⁾ Heß, l. c, gibt als Schmp. 42^0 an.

Benzin ist es leicht löslich. Es besitzt einen schwachen mercaptanartigen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. An der Luft oxydiert es sich allmählich zum alkaliunlöslichen Disulfid.

0.1390 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 0.2098 g BaSO₄.

C₇H₉NS. Ber. C 60.37, H 6.52, S 23.04.

Gef. » 60.08, » 6.68, » 23.29.

Salzsaures Salz. 1 Tl. Acetamino-tolyl-mercaptan wird mit 2 Tln. 96-proz. Alkohol und 2 Tln. rauchender Salzsäure unter Rückfluß 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols scheidet sich das salzsaure Salz in weißen, glänzenden Krystallblättchen ab. In Wasser ist es leicht löslich.

0.1503 g Sbst.: 0.1237 g AgCl, 0.1984 g BaSO₄.

C₇H₁₀NSCl. Ber. Cl 20.19, S 18.26.

Gef. » 20.35, » 18.12.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in dünnen, stark glänzenden, weißen Blättchen. Es ist in Wasser und Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.1525 g Sbst.: 0.2882 g BaSO₄.

C₁₄H₂₀O₄N₂S₃. Ber. S 25.56. Gef. S 25.95.

Die Diacetylverbindung (Formel V), mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, bildet schwach gelbe Kryställchen vom Schmp. 125°. Sie ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, weniger in Benzol.

0.1632 g Sbst.: 0.1742 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₂NS. Ber. S 14.37. Gef. S 14.66.

4.4'-Diamino-ditolyl-2.2'-disulfid (Formel IV).

Aus dem salzsauren Salz (s. unten) mit Ammoniak dargestellt und durch Lösen in Benzol, Schütteln mit Tierkohle und langsames Abdunsten gereinigt. Aus verdünntem Alkohol erhält man derbe, schwach gelbliche Nadeln, bei 94° schmelzend. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther.

0.1760 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 733.6 mm). — 0.1642 g Sbst.: 0.2806 g BaSO₄.

C₁₄H₁₆N₂S₂. Ber. N 10.48, S 23.21.

Gef. » 10.54, » 23.47.

Salzsaures Salz. 10 g der Acetylverbindung (s. unten) werden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 60 ccm Alkohol so lange gekocht, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Dann wird eingedampft und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Weiße, körnige Krystalle, in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich.

0.1838 g Sbst.: 0.1490 g AgCl, 0.2529 g BaSO₄.

C₁₄H₁₈N₂S₂Cl₂. Ber. Cl 20.30, S 18.36.

Gef. » 20.04, » 18.89.

Die Diacetylverbindung des Disulfids, welche das Material zur Darstellung des Diaminodisulfids (vergl. oben) abgibt, wird am einfachsten durch Oxydation des Acetamino-tolyl-mercaptans mit Eisenchlorid dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt. Feine, verfilzte, weiße Nadelchen, die bei 220—221° schmelzen. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, weniger in absolutem Alkohol.

0.1590 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 739.1 mm). — 0.1885 g Sbst.: 0.2488 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀O₂N₂S₂. Ber. N 7.78, S 17.84.
Gef. » 7.99, » 18.18.

4-Acetamino-tolyl-2-methylsulfid (Formel VI).

Diese Verbindung erhält man aus dem rohen Acetamino-mercaptan durch Lösen in Alkali und Schütteln mit Dimethylsulfat. Zur Reinigung löst man in Benzol und kocht mit Tierkohle. Feine, weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, weniger in Äther und Benzin; schwer löslich in siedendem Wasser, woraus sich der Methyläther in spießigen Blättchen abscheidet.

0.2079 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 729.4 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1872 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃ONS. Ber. N 7.01, S 16.43.
Gef. » 7.36, » 16.50.

4-Amino-tolyl-2-methylsulfid (Formel VII).

Aus dem salzsauren Salz (vergl. unten) mit Ammoniak dargestellt und aus niedrig siedendem Benzin umkrystallisiert. Dünne, weiße, stark glänzende Blättchen oder flache Nadeln, die bei 47° schmelzen und auffallend dem *p*-Toluidin gleichen. In Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther ist die Base leicht löslich, weniger leicht in Benzin.

0.1613 g Sbst.: 0.2465 g BaSO₄.

C₈H₁₁NS. Ber. S 20.93. Gef. S 20.98.

Salzsaures Salz. 20 g Acetaminotolyl-methylsulfid (VI) werden mit 80 ccm Alkohol und 40 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, der überschüssige Alkohol abgedampft, das ausgeschiedene salzsaure Salz in heißem Wasser gelöst und Salzsäure zugesetzt. Lange, weiße Nadeln oder beim langsamen Abdunsten der wäßrigen Lösung kleine hexagonale Tafeln. In Wasser ist das Salz leicht, in Salzsäure schwer löslich.

0.1751 g Sbst.: 0.1336 g AgCl.

C₈H₁₂NSCl. Ber. Cl 18.70. Gef. Cl 18.86.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; es scheidet sich aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure in grauweißen Nadeln aus.

0.1548 g Stbst.: 0.2643 g BaSO₄.

C₁₆H₂₂N₂S₂, H₂SO₄. Ber. S 23.78. Gef. S 23.45.

Das Amino-methylsulfid läßt sich diazotieren. Die entstehende Diazoverbindung gibt mit β -Naphthol einen ziegelroten Farbstoff; sie kann in ein Cyanid und ein Jodid übergeführt werden, nicht aber in ein Phenol. Ferrichlorid wirkt auf die Aminoverbindung oxydierend; ein gut charakterisierter Farbstoff, wie bei dem entsprechenden Benzolderivat¹⁾, entsteht aber nicht; man erhält amorphe, braune Produkte. Gegen Perhydrol verhält sich die Toluolverbindung genau wie die Benzolverbindung; es entsteht ein Azoxykörper.

2-Sulfmethyl-tolyl-4-trimethylammoniumjodid (Formel VIII).

Aminotolyl-methylsulfid (1 Mol.) wird mit Jodmethyl (2.5 Mol.) und Methylalkohol (3—4 ccm auf 1 g Sulfid) im zugeschmolzenen Rohre 6—7 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Ammoniumjodid beim Ausgießen sofort aus. Man saugt ab und wäscht mit wenig Methylalkohol zweimal aus. Die Ausbeute beträgt ca. 70 % der Theorie.

Das Ammoniumjodid ist leicht in Methylalkohol, ziemlich leicht in Äthylalkohol und siedendem Wasser löslich, weniger in kaltem Wasser. Aus Wasser oder Alkohol krystallisiert es in fast farblosen Blättchen, die bei 200—202° unter Zersetzung und Angabe von Jodmethyl schmelzen.

0.1935 g Stbst.: 0.1428 g AgJ, 0.1396 g BaSO₄.

C₁₁H₁₈NSJ. Ber. J 89.29, S 9.92.

Gef. » 39.29, » 9.91.

Mit Brom gibt das Ammoniumjodid ein Dibromadditionsprodukt, mit Jod zwei verschiedene Perjodide, die zwei bzw. vier Atome adiertes Jod enthalten.

Dibrom-Additionsprodukt. Man löst das Jodid in 150 Tln. Wasser und setzt bei niedriger Temperatur starkes Bromwasser im Überschuß hinzu; das Perbromid scheidet sich als dunkelrotes Öl ab, welches nach 3—4 Tagen beim Anreiben fest wird. Man krystallisiert aus wenig Methylalkohol unter Zusatz von etwas Brom um. Derbe, orangefarbene, luftbeständige Nadeln, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen; löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig.

0.3306 g Stbst.: 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₂.

C₁₁H₁₈NSJ:Br₂. Ber. Br 33.10. Gef. Br 32.80.

¹⁾ Zincke und Jörg, B. 44, 614 [1911].

Dijod-Additionsprodukt. 1 g Ammoniumjodid wird in heißem Methylalkohol gelöst und dazu eine heiße Lösung von 0.8 g Jod in Methylalkohol gegeben. In der Kälte fällt das Perjodid in stahlblauen, glänzenden Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Aceton, löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig.

0.2144 g Sbst.: 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.1733 g Sbst.: 6.09 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NSJ}:\text{J}_2$. Ber. J_2 44.00. Gef. J_2 44.58, 44.62.

Tetraiod-Additionsprodukt. Eine heiße methylalkoholische Lösung von 1 g Ammoniumjodid wird in eine heiße Lösung von 2.4 g Jod (= 6 Atomen) in Methylalkohol eingetragen. Beim Erkalten scheidet sich das Perjodid in schwarzen, grünlich schimmernden Blättchen ab. Es ist leicht löslich in Aceton, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig. Aus Methylalkohol krystallisiert das Perjodid in großen, fuchsinfarbigen Prismen, die sehr beständig sind. Beim Kochen mit Wasser und Eisessig spaltet es Jod in merklicher Menge ab.

0.1585 g Sbst.: 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NSJ}:\text{J}_4$. Ber. J_4 61.11. Gef. J_4 61.38.

Wird das Tetraerjodid in methylalkoholischer Lösung vorsichtig mit Alkali behandelt, so verliert es Jod und geht wieder in das Ammoniumjodid über, woraus folgt, daß alles Jod an Stickstoff gebunden ist.

Beim Chlorieren in Chloroform- oder Eisessiglösung entsteht ein unbeständiges gelbes Chloradditionsprodukt, das annähernd die Zusammensetzung eines Tetraerchlorids von der Formel $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}\cdot\text{Cl}_4$ besitzt und bei 168—170° unter Zersetzung schmilzt. Beim Kochen mit Wasser entweicht Chlor, und aus der heißen wäßrigen Lösung scheiden sich fächerförmige, gelbe Nadeln ab, welche bei 161° unter Rotfärbung schmelzen; ihre Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}\cdot\text{Cl}_2$.

Die freie Ammoniumbase, erhalten durch Digerieren der wäßrigen Lösung des Ammoniumjodids mit überschüssigem Silberoxyd, ist eine stark alkalisch reagierende und hygroskopische Verbindung. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum scheidet sie sich in weißen, dünnen Nadelchen ab; beim Eindampfen im Wasserbad tritt Zersetzung ein.

2-Sulfmethyl-tolyl-4-trimethylammoniumchlorid.

Man erhitzt die wäßrige Lösung des Ammoniumjodids mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Chlorsilbers, bis in der Lösung kein Jod mehr nachzuweisen ist, dampft im Vakuum zur Trockne, löst in der Wärme in gut getrocknetem Chloroform und setzt etwas Benzin zu. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumchlorid in feinen, weißen Nadeln ab, die bei 134—137° unter Zersetzung schmelzen; es ist sehr hygro-

skopisch und zerfließt an der Luft. Mit Platinchlorid entsteht ein ocker-gelber, krystallinischer Niederschlag.

0.1491 g Sbst.: 0.0935 g AgCl, 0.1524 g BaSO₄.

C₁₁H₁₈NSCl. Ber. Cl 15.30, S 13.84.

Gef. » 15.50, » 14.04.

4-Dimethylamino-tolyl-2-methylsulfid (Formel IX).

Man erhitzt das Ammoniumjodid über seinen Schmp. (200—202°), treibt das erhaltene rötlich-gelbe Öl mit Wasserdämpfen über, äthert das Destillat aus und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Gelbliches Öl, unter 17 mm Druck bei 159° siedend, von schwachem, eigenartigem Geruch, in Wasser fast unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

0.1543 g Sbst.: 0.2030 g BaSO₄.

C₁₀H₁₅NS. Ber. S 17.70. Gef. S 18.06.

Das salzsaure Salz scheidet sich aus der absolut-alkoholischen Lösung auf Zusatz von wasserfreiem Ather in weißen, länglichen Blättchen aus, die sublimierbar sind; es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0.1377 g Sbst.: 0.0912 g AgCl, 0.1492 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆NSCl. Ber. Cl 16.29, S 14.73.

Gef. » 16.38, » 14.88.

4-Amino-5-brom-tolyl-2-methylsulfid (Formel X).

Aus dem bromwasserstoffsauren Salz (s. u.) mit Alkali dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Lange, weiße, seideglänzende Nadeln, die bei 72—73° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin.

0.1467 g Sbst.: 0.1197 g AgBr, 0.1520 g BaSO₄.

C₈H₁₀NSBr. Ber. Br 34.45, S 13.81.

Gef. » 34.72, » 14.23.

Bromwasserstoffsaurer Salz. Durch Einwirkung von Brom auf Aminotolyl-methylsulfid in Chloroformlösung dargestellt. Es scheidet sich zunächst ein rotes Bromadditionsprodukt aus, welches beim Trocknen und Umkrystallisieren aus Eisessig in das bromwasserstoffsaurer Salz übergeht. Weiße Nadeln; löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

0.1545 g Sbst.: 0.1853 g AgBr, 0.1161 g BaSO₄.

C₈H₁₁NSBr₂. Ber. Br 51.08, S 10.24.

Gef. » 51.04, » 10.32.

Acetylverbindung. Aus dem Acetaminotolyl-methylsulfid durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung dargestellt und nach dem Auswaschen mit Wasser durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmp. 122—123°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin.

0.1643 g Subst.: 0.1126 g AgBr, 0.1385 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂ONSBr. Ber. Br 29.17, S 11.70.

Gef. » 29.16, » 11.57.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure kann die Acetylgruppe abgespalten werden; man erhält das salzsaure Salz der eben beschriebenen Bromverbindung in weißen Nadeln.

4-Amino-5-nitro-tolyl-2-methylsulfid (Formel XII).

Aus der unten beschriebenen Acetylverbindung durch Erhitzen mit 4 Tln. Alkohol und 2 Tln. konzentrierter Salzsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende, bräunlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 163°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

0.1544 g Subst.: 0.1850 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₂N₂S. Ber. S 16.18 Gef. S 16.45.

Zinnchlorür reduziert zur Diaminoverbindung, welche leicht oxydierbar ist; sie gibt mit Benzil ein Chinoxalin, ist also ein o-Diamin.

Zur Darstellung des Chinoxalin-Derivates erwärmt man das Nitroamin mit ausreichend Zinnchlorürlösung, bis sich alles gelöst hat; verdünnt mit Wasser, entzint mit Schwefelwasserstoff, dampft im Vakuum ein und fällt die Base mit Alkali. Sie wird dann rasch abgesaugt, in Eisessig gelöst und mit Benzil gekocht. Das ausgeschiedene Chinoxalin reinigt man durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Gelbe Nadeln vom Schmp. 211—212°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Eisessig, schwer in Alkohol.

0.1210 g Subst.: 0.0820 g BaSO₄.

C₂₂H₁₈N₂S. Ber. S 9.37. Gef. S 9.31.

Acetylverbindung (Formel XI). Man verteilt 2 g Acetaminotolyl-methylsulfid in 6 ccm Eisessig und setzt etwa 0.6 ccm konzentrierte Salpetersäure (1.4) zu; beim Stehen scheidet sich ein anfangs orangefarbener, später gelber Niederschlag ab, der abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Kleine, dünne, gelbe Nadelchen vom Schmp. 163—164°; leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol. Die Ausbeute ist gering, da gleichzeitig Sulfoxyd entsteht, welches in dem Eisessig gelöst bleibt.

0.1569 g Subst.: 16.2 ccm N (15°, 728.1 mm). — 0.1488 g Subst.: 0.1455 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂O₃N₂S. Ber. N 11.67, S 13.35.

Gef. » 11.72, » 13.43.

4-Amino-tolyl-2-methylsulfoxyd (Formel XVI).

3 g der Acetylverbindung (vergl. unten) werden mit 6 ccm Alkohol und 6 ccm 33-proz. Kalilauge 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt,

die Lösung mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der beim Abdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wird aus heißem Wasser oder aus Benzol umkrystallisiert.

Das Sulfoxyd krystallisiert aus Wasser in farblosen, glänzenden Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten und zwischen 90—95° schmelzen, aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 120—121°. In heißem Wasser, Chloroform und Alkohol ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Benzin; bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure verwandelt das Sulfoxyd in ein gelboranges Perbromid, welches beim Stehen der Mischung in das bromwasserstoffsäure Salz der oben beschriebenen Bromverbindung (X) übergeht.

0.2485 g Sbst.: 0.0237 g H₂O. — 0.1486 g Sbst. (wasserfrei): 0.2035 g BaSO₄.

C₈H₁₁ONS, H₂O. Ber. H₂O 9.62. Gef. H₂O 9.54.

C₈H₁₁ONS. Ber. S 19.00 Gef. S 18.80.

Acetylverbindung (Formel XIV). Man löst das Acetamidotolylmethylsulfid in der dreifachen Menge warmem Eisessig, kühlt ab und setzt, ehe Krystallausscheidung beginnt, etwas mehr als die berechnete Menge Perhydrol hinzu. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, die durch Abkühlen gemäßigt wird: man läßt 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dunstet den Eisessig ab und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser oder nach dem Trocknen aus Benzol um.

Das Acetylsulfoxyd krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, dicken, rhombischen Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, nach dem Trocknen aus Benzol in weißen Nadeln. Wasserhaltig schmilzt es unter allmählicher Abgabe von Wasser gegen 150°, wasserfrei bei 150—151°. In heißem Wasser, Eisessig und Alkohol ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Benzin.

0.6559 g Sbst.: 0.0517 g H₂O. — 0.1766 g Sbst. (wasserfrei): 0.1942 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃O₂NS, H₂O. Ber. H₂O 7.86. Gef. H₂O 7.86.

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. S 15.18. Gef. S 15.10.

Rauchende Bromwasserstoffsäure führt das Acetylsulfoxyd in ein gelbrotes Perbromid über, das aber wenig beständig ist und sich bald in das oben beschriebene Substitutionsprodukt (X) umwandelt. Man rührt die Masse mit Wasser an, preßt ab und krystallisiert aus Benzin um. Weiße, bei 121—122° schmelzende Nadeln, eine Mischprobe mit dem direkt dargestellten Derivat schmolz bei der gleichen Temperatur.

4-Amino-tolyl-2-methylsulfon (Formel XVII).

Die Acetylverbindung (siehe unten) wird durch Erhitzen mit 2 Tln. konzentrierter Salzsäure und 4 Tln. Alkohol verseift, der Alkohol abgedampft,

der Rückstand mit Wasser versetzt, filtriert und das Sulfon mit Alkali ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es gereinigt.

Lange weiße Nadeln vom Schmp. 91°, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

0.1244 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₈H₁₁O₂NS. Ber. S 17.32. Gef. S 17.48.

Acetylverbindung (Formel XV) aus dem Acetaminotolyl-methylsulfid durch Oxydation mit Perhydrol oder mit Kaliumpermanganat dargestellt. Man löst das Sulfid in 3 Tln. warmem Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, läßt den Eisessig teilweise abdunsten und reinigt das ausgeschiedene Produkt nach dem Abpressen durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle.

Bei Anwendung von Permanganat als Oxydationsmittel entsteht gleichzeitig die Carbonsäure (Formel XVIII). Man suspendiert 10 g Acetaminotolyl-methylsulfid in 400 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt unter Ergänzung des verdampfenden Wassers nach und nach in kleinen Mengen 20 g Permanganat hinzu. Ist das Permanganat verbraucht, so läßt man erkalten und filtriert. Das Filtrat enthält die entstandene Säure (2 g)¹⁾, der Braunstein das Sulfon; er wird getrocknet, mit heißem Alkohol wiederholt ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g.

Kleine, weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 171°, leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, weniger in Alkohol und in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0.1447 g Sbst.: 0.1490 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃O₃NS. Ber. S 14.11. Gef. S 14.14.

2.2'-Methylsulfon-4.4'-azoxy-toluol (Formel XIII).

5 g 4-Aminotolyl-2-methylsulfid werden in 20 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter Abkühlen mit 20 ccm Perhydrol versetzt. Nach einiger Zeit beginnt Abscheidung eines bräunlichen Körpers, die sich langsam vermehrt und nach etwa 4 Wochen beendet ist. Man saugt dann ab, wäscht mit etwas Eisessig nach und krystallisiert aus Eisessig um. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis 70% der berechneten.

¹⁾ Zur Abscheidung der 4-Acetamino-2-methylsulfon-benzoesäure (XVIII) wird das alkalische Filtrat abgedampft, bis es anfängt, Salz auszuscheiden, konzentrierte Salzsäure zugesetzt und unter zeitweiligem Rühren einige Zeit stehen gelassen, die ausgeschiedene Säure abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Lange, dünne, weiße Nadeln vom Schmp. 260—261°, die 1 Mol. Wasser enthalten. In Eisessig, Alkohol und heißem Wasser ziemlich löslich, weniger in kaltem Wasser. (C₁₀H₁₁O₃NS, H₂O. Ber. C 43.61, H 4.76, S 11.65, H₂O 6.55. Gef. C 43.25, H 4.80, S 11.76, H₂O 6.70.)

Kleine, glänzende gelbbraune Nadeln vom Schmp. 213—215°, in Chloroform und heißem Eisessig ziemlich löslich, schwer löslich in Alkohol.

0.1773 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.1939 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₅N₂S₂. Ber. C 50.23, H 4.74, S 16.77.

Gef. » 50.05, » 4.98, » 16.70.

Diazoniumsalze und Umwandlungsprodukte.

Das Aminotolyl-methylsulfid läßt sich leicht diazotieren. Das Diazoniumchlorid, CH₃.C₆H₃(SCH₂).N₂Cl, mit Hilfe von Amylnitrit dargestellt, bildet beständige, citronengelbe Nadeln, welche bei 70—72° unter Zersetzung schmelzen, in der Flamme verbrennt es ohne zu verpuffen; in Wasser und in Alkohol ist es sehr leicht löslich; mit R-Salz entsteht ein tief roter, mit β-Naphthol ein hellroter Farbstoff. Beim Kochen der wäßrigen Lösung scheiden sich rote harzige Produkte aus, die Darstellung des Phenols ist nicht gelungen, leicht dagegen die des Nitrils und des Jodids. Das Diazoniumdichromat ist orangegelb, sehr schwer löslich, durch Schlag oder beim Erhitzen explodiert es sehr heftig.

2-Sulfmethyl-4-tolunitril und 2-Sulfmethyl-4-toluylsäure. (Formel XIX und XX.)

Das Nitril wurde aus der Diazolösung in bekannter Weise mit Kupfercyanür dargestellt, mit Wasserdampf übergetrieben und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 50% der berechneten.

Schön weiße Nadeln vom Schmp. 57—58°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

0.1589 g Sbst.: 0.2304 g BaSO₄.

C₉H₉NS. Ber. S 19.65. Gef. S 19.91.

Die Toluylsäure wurde aus dem Nitril durch längeres Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge dargestellt (2 g Nitril, 5 ccm 30-prozentige Kalilauge, 10 ccm Alkohol), der Alkohol verdunstet, Wasser zugesetzt, mit Tierkohle gekocht, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 169°, in Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, in heißem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich.

0.1592 g Sbst.: 0.2021 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂S. Ber. S 17.60. Gef. S 17.43.

4-Jodtolyl-2-methylsulfid (Formel XXI).

Aus dem Diazosalz durch Einwirkung von Jodkalium dargestellt. Zur Reinigung wird es zunächst mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und schließlich im luftverdünnten Raum destilliert.

Schwach gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.53, unter 16 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 176°; in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analysen haben unzureichende Werte ergeben.

0.1685 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.1425 g AgJ, 0.1352 g BaSO₄.

C₈H₉SJ. Ber. C 36.35, H 3.43, S 12.14, J 48.08.

Gef. » 37.23, » 3.94, » 11.49, » 47.66.

Einwirkung von Brom. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung tritt auch bei starker Abkühlung immer Bromwasserstoff auf, während sich rote Krystallnadeln eines Perbromids ausscheiden, welches aber recht unbeständig ist. Beim Liegen an feuchter Luft wird es hellgelb und geht in ein Gemisch von Jod-brom-methylsulfid (siehe unten) und dem zugehörigen Sulfoxyd über. Rein erhält man das Sulfid bei der Einwirkung von Bisulfit, während sich das Sulfoxyd mit Wasser darstellen läßt¹⁾.

Dem Perbromid kommt jedenfalls die Formel CH₃.C₆H₄BrJ(S.CH₃), Br₂ zu, doch haben die Analysen wenig befriedigende Zahlen ergeben.

[4.5-Jod-brom-tolyl-2]-methylsulfid (Formel XXII).

Aus dem Perbromid durch Schütteln mit Chloroform und Bisulfit dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert.

Schöne, große, farblose, anscheinend monokline Krystalle vom Schmp. 72°, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, weniger in Benzin. Mit Brom entsteht ein Perbromid, identisch mit dem oben beschriebenen.

0.1381 g Sbst.: 0.0908 g BaSO₄ und 0.1683 g Halogensilber, daraus 0.1140 g AgCl.

C₈H₈BrJS. Ber. J 37.01, Br 23.31, S 9.35.

Gef. » 36.99, » 22.74, » 9.03.

4-Jodtolyl-2-trichlormethylsulfid (Formel XXIV).

Das Jodmethylsulfid wird in 5 Tln. trockenem Chloroform gelöst, langsam unter Abkühlen und Ausschluß von Feuchtigkeit ein gut getrockneter Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet und dann verschlossen stehen gelassen. Es scheiden sich Krystalle des unten beschriebenen Chloradditions-

¹⁾ Das [4.5-Jod-brom-tolyl]-2-methylsulfoxyd bildet, aus Benzol umkrystallisiert, kleine weiße Krystallkörner vom Schmp. 184° (vergl. im übrigen die Dissertation).

produktes aus, die abgepreßt und mit Chloroform und Jodkaliumlösung geschüttelt werden. Das ausgeschiedene Jod wird durch Thiosulfat beseitigt, das Chloroform abdunsten gelassen, der Rückstand in Benzin gelöst und langsam das Lösungsmittel abgedunstet.

Farblose, lange, derbe Nadeln vom Schmp. 44—45°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten in Benzin. Anilin spaltet die Verbindung bei höherer Temperatur in Triphenyl-guanidin und Jodtolyl-mercaptan (vergl. unten).

0.1683 g Sbst.: 0.1595 CO₂, 0.0266 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 0.2808 g Halogensilber, daraus 0.2420 g AgCl. — 0.1500 g Sbst.: 0.0980 g BaSO₄.

C₉H₆SCl₃J. Ber. C 26.13, H 1.65, S 8.73, Cl 28.94, J 34.56.

Gef. » 25.85, » 1.77, » 8.97, » 28.72, » 34.53.

Chlor-Additionsprodukt (Formel XXIII). Auf die oben angegebene Weise dargestellt, bildet es citronengelbe, durchscheinende, rhombische Krystalle, welche beim Aufbewahren langsam Chlor abspalten. Zur Analyse wurde 1/2 Stunde im luftverdünnten Raum getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.0788 g BaSO₄ und 0.3384 g Halogensilber, daraus 0.3072 g AgCl. — 0.1646 g Sbst.: 7.5 ccm 1/10-n. Thiosulfat.

C₈H₆SJCl₃:Cl₂. Ber. Cl 40.44, J 28.97, S 7.31, Cl₂ 16.21.

Gef. » 40.66, » 27.57, » 6.89, » 16.19.

4-Jodtolyl-2-mercaptan (Formel XXV).

Man erhitzt 5—6 Tle. Anilin bis nahe zum Sieden, trägt langsam 1 Tl. der oben beschriebenen Trichlormethylverbindung ein und erhitzt dann noch einige Zeit. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt, der Rückstand mit Alkali ausgezogen und das Mercaptan durch Salzsäure ausgefällt. Es scheidet sich als Öl ab, wird aber allmählich fest und läßt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren.

Schöne, weiße, seideglänzende Blätter vom Schmp. 33—34°, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und von eigenartigem Mercaptangeruch. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, Oxydationsmittel führen es in das Disulfid über.

0.1407 g Sbst.: 0.1322 g AgJ und 0.1343 g BaSO₄.

C₇H₇SJ. Ber. S 12.82, J 50.77.

Gef. » 13.11, » 50.79.