

zu verfahren. Man kann den Ueberschuss des einen oder anderen Ingredienzes über das reactionsäquivalente Verhältniss wie einen beschleunigend wirkenden Zusatz betrachten (in der That kann ja der Ueberschuss auch nicht bleibend chemisch einwirken, so wenig als z. B. Säuren bei der Inversion der Biosen) und daher, wenn er nicht in Folge einer relativen Zunahme inconstant wirkt, unter die Geschwindigkeitsconstanten verweisen, es wird dann aus

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot C_1^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot (C \cdot a)^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{C \cdot C^2} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{C^3}.$$

Wird dieser Ausdruck nun als zweiter Differentialquotient angesetzt, so erhält man durch vollständige Integration:

$$\begin{aligned} \iint \frac{d^2 t}{d C^2} &= \frac{1}{K_1} \iint \frac{1}{C^3} = - \frac{1}{K_1} \int \frac{1}{C^2} = \int \frac{d t}{d C} \\ &= \frac{1}{K_1} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{K_1} \left(\frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) = t \\ \text{oder } K_1 &= \left(\frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) \frac{1}{t}, \end{aligned}$$

es ist dies die Gleichung für reactionsäquivalente Mischungen von Ester und Alkalilösung.¹⁾ Wären aber die Potenzexponenten andere als gerade 1 und 2 (es sind dies, wie Reicher angiebt, die durch 18.5 dividirten molecularen Gefrierpunktserniedrigungen von Essigsäureäthylester und Natron und werden mit i bezeichnet), oder in Summa 3, so würde auch die zum zweiten Differentialquotient gehörige Integralgleichung nicht nur erste Potenzen, sondern echte oder unechte Brüche als Potenzexponenten enthalten.

Tübingen, Anfangs April 1887.

361. E. Holzmann: Ueber Thioderivate des Diäthyl- und Dimethylanilins.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen der HH. Hanemann und Hanhardt im hiesigen Universitätslaboratorium²⁾ wirkt der gewöhnliche Chlorschwefel (Disulfodichlorid) auf das Dimethylanilin leicht ein, unter Bildung eines Dithiodimethylanilins und von salzsaurem Diäthylanilin. Die ungemein heftige Reaction muss durch eine indifferente Flüssigkeit als Verdünnungsmittel und durch gute Kühlung gemildert werden.

¹⁾ Warder, diese Berichte XIV, 1363. — S. Arrhenius, Zeitschrift für phys. Chemie I, 112.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1570.

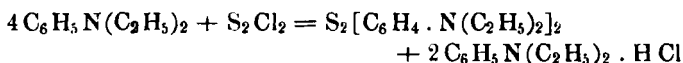
Ich habe, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Darstellung des Dithiodiäthylanilins übernommen und untersuche im Anschluss daran die Einwirkung auch des zweifach Chlorschwefels (Sulfodichlorid) auf aromatische Amine, in erster Linie auf das Dimethylanilin.

Mittheilungen von Tassinari¹⁾ über die Umwandlung von Phenolen speciell mittelst des zweifach Chlorschwefels in Thiophenole veranlassen mich, meine Resultate jetzt schon zu veröffentlichen.

Dithiodiäthylanilin.

Diäthylanilin und der einfach Chlorschwefel reagiren kaum weniger heftig als dieser und das Dimethylanilin. Daher sind beide Körper stark zu verdünnen.

Vorversuche ergaben als vortheilhaft, auf ein Molekül des Chlorschwefels nicht im Sinne der Gleichung



vier, sondern nur etwas mehr als zwei Moleküle Diäthylanilin anzuwenden.

Ich vermischte die Diäthylbase und ebenso den Chlorschwefel mit dem circa 9fachen Volumen Petroläther und setzte in solcher Lösung bei guter Kühlung zu 50 g der ersten Verbindung langsam, unter tüchtigem Schütteln, 20 g der zweiten. Immerhin fand nicht unerhebliche Temperaturerhöhung statt.

Beim Zusetzen der Chlorschwefellösung entstand sofort eine gelbliche, voluminöse, theilweise ölige Ausscheidung, welche auch nach dem Erkalten meistens nicht vollständig erstarrte.

Der Niederschlag enthielt ausser einem geschwefelten Körper auch salzsaures Diäthylanilin. Er wurde vom gelb gefärbten Petroläther, in dem unerquickliche Substanzen gelöst waren, mittelst Absaugens befreit, in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen (geringer Rückstand), mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann das Diäthylanilin durch Wasserdampf entfernt.

Zurück blieb eine in der Hitze flüssige, aber nach dem Erkalten erstarrte, gelb gefärbte Substanz. Sie ist durch Digeriren mit etwas kaltem Weingeist von schmierigen, intensiv gelben Theilen befreit, hierauf aus warmem Weingeist umkrystallisirt worden. Die Krystallisation bestand aus kurzen, sternförmig gruppirtten, dabei gelben und lebhaft glänzenden Prismen, welche in Weingeist aufgenommen, mit

¹⁾ Chem. Centralblatt 58, 384.

Thierkohle anhaltend gekocht, dann wiederholt umkrystallisirt, so lichter gelb und vom constanten Schmelzpunkt 72° erhalten wurden. Möglicherweise ist der ganz normale Körper ungefärbt.

Beim Eindampfen der Mutterlauge von der ersten Krystallisation trat neben neuen Krystallen offenbar die gleiche Substanz auch amorph und weniger rein in gelben Flocken auf. Letztere liessen sich aus warmem Weingeist krystallisirt erhalten, aber ihre völlige Reinigung bot trotzdem grosse Schwierigkeiten und sie schmolzen selbst nach mehrfach erneuter Krystallisation noch immer nur wenig gleichmässig, bei $69 - 72^{\circ}$.

Die Analyse des Präparats vom genauen Schmelzpunkt stimmte, wie erwartet, auf ein Dithiodiäthylanilin $S_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66.66	66.52 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.91 »
Stickstoff	7.78	7.15 »
Schwefel	17.78	18.00 »

Der Krystallisationsverhältnisse und des Schmelzpunktes vom Dithiodiäthylanilin ist vorhin gedacht worden. Stark erhitzt, verbreitet dasselbe, wie die entsprechende Methylverbindung, einen penetranten Geruch und verkohlt dann vollständig.

Das Dithiodiäthylanilin löst sich auch in kochendem Wasser fast gar nicht, in warmem Aether nur wenig, leicht in Schwefelkohlenstoff, ferner reichlich in warmem Weingeist, Benzol und Petroläther, aber nur spärlich in den kalten Flüssigkeiten.

Von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure wird die Dithiobase unschwer aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösungen hinterbleiben syrupöse Körper, welche auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrten. Sogar aus der Lösung der Thiobase in wasserfreiem Benzol fällte trockener Chlorwasserstoff kein festes, sondern syrupöses Salz.

Durch überschüssiges Wasser werden die Säureverbindungen der Dithiobase unter Ausscheidung dieser Base zersetzt.

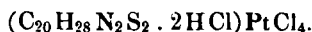
Verhältnissmässig beständig ist das

Platindoppelsalz.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren weingeistigen Lösung des Dithiodiäthylanilins in gelben Flocken ab, welche mit Aetherweingeist ausgewaschen wurden und sich hierbei

und noch mehr über Schwefelsäure braun färbten, übrigens die so erlangte Nüance beim Erhitzen auf 100° nicht wieder änderten.¹⁾

Das an der Luft getrocknete Präparat entliess bei obiger Temperatur vier Moleküle Wasser und entsprach dann der Platingehalt des Rückstandes demjenigen nach der Formel:

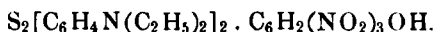


Berechnet für 4 Moleküle	Gefunden
Wasser 8.56	8.73 pCt.
Berechnet	Gefunden
Platin 25.28	25.29 pCt.

Pikrat.

Wird zu einer Lösung der Thiobase in Benzol und Alkohol ebensolche Pikrinsäurelösung gesetzt, so bildet sich sofort ein gelbes, pulveriges amorphes Pikrat, welches abgewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte auf die Formel:



Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure 38.88	38.91 pCt.

Das Pikrat wird von warmem Alkohol oder Benzol reichlich aufgenommen, scheidet sich aber aus diesen Lösungen beim Erkalten zum grossen Theil und wieder amorph aus.

Die Ausbeute an reinem Dithiodiäthylanilin betrug beim raschen Vermischen des Diäthylanilins mit Chlorschwefel und mangelhafter Kühlung nur wenige Procente, dagegen, wenn normal operirt wurde, gut 40 pCt. vom Gewicht des Diäthylanilins.

Mehr Diäthylanilin, aber namentlich mehr Chlorschwefel anzuwenden, als Eingangs mitgetheilt wurde, erwies sich als nachtheilig.

Zweifelsohne übrigens entstehen neben dem Dithiodiäthylanilin noch andere höher geschwefelte Körper, welche bei dessen Reinigung in den Mutterlaugen bleiben und deren Reindarstellung vermuthlich grosse Schwierigkeiten machen würde.

¹⁾ Ganz ähnliche Beschaffenheit hat das Platindoppelsalz des Dithiodimethylanilins. Der Metallgehalt von zwei verschiedenen, bei 110° getrockneten Präparaten wurde zu 27.67 und 27.54 pCt. befunden, während die Formel $\text{S}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ 27.26 pCt. Platin erheischt.

Dagegen stimmte der Platingehalt eines früher dargestellten Präparats (s. l. c.) auf denjenigen eines blossen Additionsproducts von der Formel: $\text{S}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PtCl}_4$.

Mein lufttrockenes Präparat enthielt 8.97 pCt. Wasser, berechnet für 4 Moleküle Wasser 9.16 pCt.

Dioxydiäthylanilin.

Durch Silbernitrat wird das Dithiodiäthylanilin sehr leicht entschwefelt. Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen dieser Körper tritt sofort schwarzes Schwefelsilber auf.

Ich nahm nicht mehr als die theoretisch verlangte Menge Silbersalz, operirte übrigens mit ammoniakhaltiger weingeistiger Lösung, schliesslich unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Das dunkelgrüne Filtrat vom Schwefelsilber ist, nach zuvoriger genügender Concentration, mit überschüssigem Wasser versetzt, der erhaltene dunkle, flockige Niederschlag ausgewaschen und dann in verdünnter Salzsäure gelöst worden.

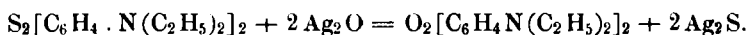
Die nun braunrothe Lösung entfärbte sich beim Digeriren mit überschüssiger Thierkohle auf dem Wasserbade zum grössten Theil, so dass auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat eine flockige, nur noch gelbliche bis gelbgrünliche Fällung entstand. Diese liess sich aus etwas warmem Weingeist in kurzen, gelblichen und dabei schwach aromatisch riechenden Nadeln bis Prismen krystallisirt erhalten. Doch muss man rasch und bei möglichstem Luftausschluss arbeiten, weil sonst sehr leicht Dunkelfärbung und totale Verschmierung des Präparats eintritt. Die Ausbeute an krystallisirter Substanz liess übrigens immer viel zu wünschen übrig.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $O_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	73.16 pCt.
Wasserstoff	8.54	8.33 »

Das Dioxydimethylanilin schmilzt bei 67^0 und zersetzt sich vollständig beim starken Erhitzen. Es löst sich auch in heissem Wasser nur wenig auf, dagegen leicht in Weingeist und Aether. Durch Säuren geht der Dioxykörper leicht in Lösung, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Seiner Bildung aus dem Dithiodiäthylanilin liegt offenbar die folgende Reaction zu Grunde:



Thiodimethylanilin.

Noch heftiger als der gewöhnliche Chlorschwefel wirkt auf das Dimethylanilin der zweifach Chlorschwefel ein.

Ich leitete, behufs Gewinnung dieses Körpers, in abgekühlten einfach Chlorschwefel bis zum Ueberschuss trockenes Chlor und verdrängte den Ueberschuss mit trockenem Kohlendioxyd.

Direct vermischt, liefern zweifach Chlorschwefel und Dimethylanilin eine dunkle, zähflüssige, unerquickliche Masse. Daher sind die

bei der Darstellung des Dithiodiäthylanilins beobachteten Cautelen (Verdünnung mit Petroläther u. s. w.) auch hier einzuhalten.

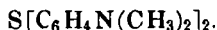
Ich nahm auf 10 g Chlorschwefel 30 g Dimethylanilin (circa 1 und $2\frac{1}{2}$ Molekül).

Bei Zusatz der Lösung des zweifach Chlorschwefels in Petroläther zur gleichartigen Lösung der Base entstand ein voluminöser, zunächst gelbgrüner, später aber intensiv grün werdender Niederschlag. Dieser Niederschlag, in der Hauptsache eine Mischung von Thiobase und salzsaurem Dimethylanilin, färbte sich an der Luft rasch dunkel und verschmierte. Er ist deshalb, sofort nach dem Abfiltriren, mit Salzsäure übergossen worden, in welcher er sich nahezu vollständig löste. Die filtrirte Lösung wurde mit überschüssiger Lauge versetzt und anhaltend gekocht, um alles Dimethylanilin zu entfernen.

Beim Erkalten erstarrte ein reichlich zurückgebliebener, öliges Körper zu einer gelben, festen Masse. Dieser anhaftende, schmierige Theile liessen sich ohne grossen Verlust an anderer Substanz mit etwas warmem Weingeist entfernen und sah dann der Rückstand viel heller aus.

Ich löste denselben in überschüssigem, kochendem Weingeist. Die erkaltende Lösung setzte neben Nadeln auch Flocken ab, aber bei wiederholtem Umkrystallisiren der Mischung aus kochendem Weingeist, unter Zusatz von Thierkohle, wurden zuletzt einheitlich nadlige und nur noch hellgelbe, sternförmig gruppirte Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 123.5° erhalten.

Ihre Analyse stimmte auf ein Monothiodimethylanilin:



	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	70.59	71.12	71.11 pCt.
Wasserstoff	7.35	7.77	7.81 »
Stickstoff	10.30	10.17	10.25 »
Schwefel	11.76	11.30	11.48 »

Die Thiodimethylanilin löst sich gar nicht in Wasser, spärlich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, reichlich in den warmen Flüssigkeiten.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Thiobase leicht aufgenommen, aber die Lösungen hinterlassen beim Abdunsten nicht festes, sondern syrupöses Salz.

Dagegen bilden das Chlorplatinat und das Pikrat wenigstens feste Körper.

Platindoppelsalz.

Zur Lösung des Thiodimethylanilins in Salzsäure wurde Platinchlorid gesetzt. Sofort schieden sich gelbe bis bräunliche Flocken ab, welche ich mit Alkohol und Aether abgewaschen habe.

Die lufttrockene Verbindung enthielt zwischen 3 und 4 Molekülen Wasser. Sie entliess es bei 100° und nahm zugleich eine dunklere Färbung an.

Gefunden 28.67 pCt. Platin, berechnet für die Formel

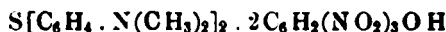


28.54 pCt.

Pikrat.

Dasselbe schied sich aus einer alkoholischen Lösung der Monothio- base mit Pikrinsäure als ein gelbes, anscheinend amorphes Pulver ab. Löslichkeit in Aether und Weingeist fast null. Bei circa 146° schmilzt das Pikrat unter Zersetzung.

Pikrinsäure gefunden (im Ammoniumpikrat) 62.81 pCt., berechnet für die Formel



62.74 pCt.

Die Ausbeute an reinem krystallisirten Monothiodimethylanilin betrug ungefähr 40 pCt. vom Gewicht des angewandten Dimethylanilins.

Noch sei erwähnt, dass das Thiodimethylanilin und Silbernitrat in warmer, ammoniakhaltiger, weingeistiger Lösung sofort Schwefelsilber abscheiden und die der Thiobase entsprechende, gut charakterisirte Monoxyverbindung entsteht.

Ueber diesen Körper sowie ein Monothio- und Monoxydiäthylanilin hoffe ich später berichten zu können. Ueberdies sollen auch secundäre und primäre aromatische Basen auf ihr Verhalten zu zweifach Chlorschwefel untersucht werden.

Zusammenfassung.

Diäthylanilin und einfach Chlorschwefel wirken auch in verdünnter petrolätherischer Lösung sofort auf einander ein, unter Bildung eines Dithiodiäthylanilins $S_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$.

Dieser Körper krystallisirt in kurzen, gelblichen, central gestellten Prismen vom Schmelzpunkt 72°. Er löst sich nur spärlich in Aether, reichlich in warmem Alkohol und Benzol, leicht in Mineralsäuren. Seine Salze liessen sich nicht krystallisiren. Durch überschüssiges Wasser werden sie rasch zersetzt.

Das Pikrat, $S_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, und Platindoppelsalz, $S_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$, bilden wenig lösliche, gelbe, pulverige, amorphe Verbindungen.

Durch Silbernitrat in ammoniakhaltiger, alkoholischer Lösung wird das Dithiodiäthylanilin leicht entschwefelt bezw. in das Dioxydiäthylanilin $O_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ übergeführt.

Der im feuchten Zustande an der Luft nur wenig beständige Dioxykörper bildet kurze, gelbliche, schwach ätherisch riechende Nadeln bis Prismen. Säuren lösen ihn leicht, doch scheinen seine Salze nicht zu krystallisiren.

Ganz so wie der einfach Chlorschwefel reagirt mit dem Dimethylanilin auch der zweifach Chlorschwefel, also entsteht ein Monothiodimethylanilin $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Die Monothioverbindung krystallisirt in hellgelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 123.5^0 . Sie löst sich in warmem Weingeist, Aether und Benzol reichlich. Mit Säuren vereinigt sie sich, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Das Chlorplatinat, $S[C_6H_4N(CH_3)_2.HCl]_2PtCl_4$, und Pikrat, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, haben ganz ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Dithiodiäthylanilins.

Merkwürdiger Weise wird auch das Monothiodimethylanilin durch Silbernitrat unschwer entschweifelt und es geht hierbei in eine gut krystallisirende, aber noch nicht einlässlich untersuchte Monoxybase über.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.

352. A. Ladenburg: Ueber das Styrol der Pyridinreihe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Bekanntlich bildet sich Styrol beim Durchleiten von Benzol und Aethylen durch glühende Röhren (Berthelot), und da meine nun wieder aufgenommenen Untersuchungen über Tropin die Kenntniss des Vinylpyridins wünschenswerth erscheinen liessen, so habe ich versucht, diese Verbindung in ähnlicher Weise aus Aethylen und Pyridin herzustellen.

Dies ist auch möglich, obgleich die Ausbeute eine wenig zufriedenstellende ist. Neben unverändertem Pyridin werden beträchtliche Mengen hochsiedender Körper erhalten, mit deren Untersuchung ich mich nicht näher beschäftigt habe und es bilden sich nur verhältnissmässig kleine Mengen von Vinylpyridin, das erst durch langwierige Fraktionirungen in annähernd reinem Zustand gewonnen werden kann¹⁾.

¹⁾ Ich bin jetzt beschäftigt, grössere Mengen dieser Base aus Picolin und Formaldehyd darzustellen.