

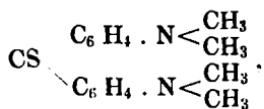
Schwefeläthyl, einfach gechlortes Schwefeläthyl, zweifach gechlortes Schwefeläthyl, die physiologische Wirkung direct und allein von dem Chlorgehalt abhängig ist: Während die chlorfreie Substanz ganz indifferent ist, besitzt die Bichlorverbindung die Eigenschaften eines sehr heftig wirkenden Giftes. Die Monochlorverbindung steht in physiologischer Hinsicht dem Bichloride nahe, aber ihre Wirkungen sind bedeutend weniger intensiv als bei diesem.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

370. Otto Baither: Ueber Tetramethyldiamido - Thiobenzophenon.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Hr. Dr. Alfred Kern, Mitinhaber der Firma Kern u. Sandoz in Basel, schickte Hrn. Prof. V. Meyer auf seine Bitte mit grosser Bereitwilligkeit eine Probe des von ihm fabrikässig dargestellten Tetramethyldiamidothiobenzophenons:



eines Körpers, der bisher noch nicht beschrieben ist, und welcher das schwefelhaltige Analogon der von Michler 1876 in V. Meyer's Laboratorium entdeckten und jetzt im grossen Maassstabe fabricirten Carbonylverbindung ist. Der Körper ist in hohem Grade reactionsfähig und befähigt, mit Leichtigkeit in Anilinfarbstoffe überzugehen, weshalb er technische Verwerthung findet. Theoretisches Interesse erregt er besonders durch seine Natur als »Thioketon« — also als Vertreter einer Körperklasse, über die zur Zeit sehr wenig bekannt ist, und die bisher meist nur in Form polymerer »Duplo-Thioketone« zu bestehen schien. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer stellte ich über diesen interessanten Körper einige Untersuchungen an, deren Resultate hier mitgetheilt seien.

Das Fabrikproduct ist ein chemisch reiner Körper; ich erhielt es in zwei Sorten, die chemisch identisch und beide von gleicher Reinheit sind, aber äusserlich differiren: die erste ist grossblättrig, die zweite feinkörnig. No. 1 bildet schön rubinrothe Krystallblätter mit lebhaft blauem Glanze, welche im Aussehen täuschend dem Perjodid des Teträthylammoniumjodids, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$, gleichen;

No. 2 ist ein glitzerndes, cantharidengrün schimmerndes Krystallpulver. Der Körper schmilzt bei 202° . Er wurde zunächst, um seine Reinheit zu prüfen, einer Schwefel- und Stickstoffbestimmung unterworfen.

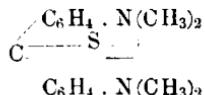
- I. 0.1993 g Substanz gaben 0.1685 g Baryumsulfat.
 II. 0.1969 g Substanz gaben bei 12.5° und 759 mm Barometerstand 15.68 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
S	11.26	11.67 pCt.
N	9.84	9.41 »

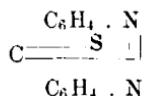
Das Thioketon löst sich leicht in Chloroform mit dunkelrother Farbe, und zwar lösen 100 Theile Chloroform 4.58 Theile Substanz bei 18° C. In Aether löst es sich wenig; die Löslichkeit beträgt 0.27 in 100 Theilen. Noch geringer ist die Löslichkeit in Alkohol, sie beträgt nur 0.072 bei 18° . In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es reichlich löslich; ebenso in Eisessig und zwar mit grüner Farbe. Die Schwefelkohlenstofflösung ist im reflectirten Lichte prachtvoll grasgrün, im durchfallenden dunkelroth; gesättigt enthält sie in 100 Theilen 1.15 Theile Keton (bei 17° C.). In concentrirter Salzsäure löst sich das Keton mit dunkler Farbe, die beim Verdünnen mit sehr viel Wasser eine schöne, tiefgrüne Lösung liefert. In Ligroin ist es unlöslich, ebenso in Wasser.

Die schöne Färbung ist dem Keton eigen und röhrt nicht von fremden Beimengungen her, was daraus hervorgeht, dass eine alkoholische Lösung der Substanz mit Thierkohle und Zinkstaub gekocht, weder entfärbt wird noch an Intensität der Färbung verliert¹⁾.

¹⁾ Hiernach ist es kaum wahrscheinlich, dass der Körper ein einfaches Keton ist: da Michler's $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ und auch Engler's $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ farblos sind, so ist die intensive Färbung der Substanz bei Annahme der Keton-Formel nicht verständlich. Vielmehr sind tautomere Formen (C. Laar —; P. Jakobson bezeichnet die Erscheinung der Tautomerie zutreffender als »Desmotropie«) wahrscheinlich. Man könnte an die Formel:



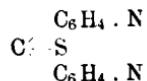
denken. Da, wo die Substanz als Keton reagirt (Verhalten gegen Hydroxylamin etc.), geht die Bindung:



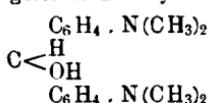
Das Thioketon lässt sich in der Eprouvette in kleinen Proben verflüchtigen. Daher wurde die Hoffnung gehegt, dass sich eine Dampfdichtebestimmung desselben werde ausführen lassen. Als Vorversuch hierfür wurde etwas Substanz in einem zugeschmolzenen Gläschen im Schwefeldampf erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Substanz sich hierbei zersetzt hatte und in übelriechende Körper umgewandelt worden war. Auch bei niedriger Temperatur gelang eine normale und genügend rasche Vergasung nicht. Deswegen musste ich auf eine Dampfdichtebestimmung verzichten.

Zur Darstellung eines salzauren Salzes wurde das Thioketon in Chloroform gelöst und unter guter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Als bald schieden sich blaue Krystalle ab, die wohl das salzaure Salz darstellen, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Denn abgesaugt verwandelten sich die Krystalle in eine braune harzige Masse. Um das sich hierbei bildende Zersetzungsp product kennen zu lernen, wurde eine Probe des Thioketons einige Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis die anfangs dunkel gefärbte Flüssigkeit hellgelb geworden war. Dann wurde abfiltrirt, um die Lösung von abgeschiedenen Verunreinigungen zu befreien und das Filtrat mit Natron versetzt. Es schied sich ein hellgelber Körper ab, der aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen krystallisirend erhalten wurde. Er erwies sich seinem Schmelzpunkt 178° nach mit dem von Michler und Dupertuis¹⁾ aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd dargestellten Tetramethyl-

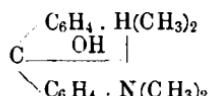
zunächst in die Ketonform:



über. Derartige Desmotropien scheinen in dieser Reihe öfter vorzukommen; so ist das von Michler dargestellte Benzhydrol:



im festen Zustande weiss, in Lösung aber tiefblau. Wahrscheinlich ist in der Lösung die Form:

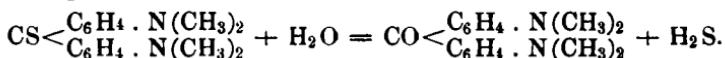


enthalten.

Victor Meyer.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1900.

diamidobenzophenon als identisch. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



Uebrigens ist das entweichende Schwefelwasserstoffgas nicht rein, sondern besitzt einen unerträglichen Geruch, der wohl von kleinen Mengen Schwefelmethyl herröhrt.

Diese sind indessen äusserst gering, denn sie konnten selbst bei Anwendung grösserer Mengen und guter Condensation nicht sichtbar gemacht werden.

Obwohl das Thioketon von Salzsäure zersetzt wird, versuchte ich doch ein Platindoppelsalz desselben darzustellen. In der That erhielt ich eine Platinverbindung, in der jedoch kein Schwefel mehr enthalten ist. Ich löste das Thioketon in Chloroform und setzte hierzu eine alkoholische Lösung von salzsäurehaltigem Platinchlorid. Sofort entstand ein schwarzer Niederschlag; derselbe wurde mit Alkohol und nachher mit Chloroform gut ausgewaschen. Diese Platinverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schöner Farbe. Die Analyse ergab bei 3 Präparaten verschiedener Darstellung stets denselben Platingehalt und lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.1752 g Substanz gaben 0.0419 g Platin.
- II. 0.2176 g Substanz gaben 0.0517 g Platin.
- III. 0.1025 g Substanz gaben 0.0244 g Platin.
- IV. 0.1515 g Substanz gaben bei 9° und 742 mm Druck 8.55 ccm Stickstoff.
- V. 0.1628 g Substanz gaben 0.1943 g Chlorsilber.

	Gefunden		
	I	II	III
Pt	23.91	23.76	23.81 pCt.
N	6.62	—	— »
Cl	29.48	—	— »

Diese Zahlen entsprechen einem Körper mit 1 Atom Platin, 4 Atomen Stickstoff und 7 Atomen Chlor. Eine Formel wage ich nicht aufzustellen, obwohl der Körper, gemäss seiner stets constant gefundenen Zusammensetzung, rein sein dürfte.

Wird das Thioketon allmählich in concentrirte Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen, nachher einige Zeit gekocht und hierauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so fällt ein gelber flockiger Körper nieder. Derselbe zeigt den Schmelzpunkt 201° und erwies sich diesem, als auch einer Stickstoffbestimmung nach als Trinitrodimethyl-anilin.

Stickstoffbestimmung:

0.1682 g Substanz gaben bei 10° und 732 mm 32.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$	Gefunden
N 21.87	22.20 pCt.

Nach Versuchen, die Hr. C. Breithaupt im biesigen Laboratorium schon vor obigem Experiment angestellt hat, giebt das Michler'sche Keton mit Salpetersäure ebenfalls Trinitrodimethylanilin.

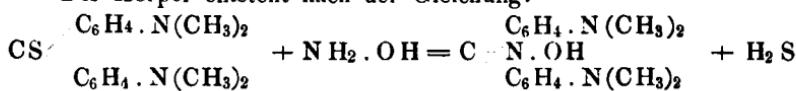
Werden 10 Theile des Ketons mit 4 Theilen in Alkohol gelöstem salzaurem Hydroxylamin versetzt und hierzu 3 Theile in Wasser gelöstes Aetzkali gegeben, und auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt sofort Reaction ein, indem Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Das Ende der Einwirkung wird daran erkannt, dass die anfangs roth gefärbte Lösung des Gemisches farblos oder wenigstens hellgelb wird. Es wird dann das Gemenge mit Wasser verdünnt; es scheidet sich ein hellgelber Körper ab, der aus Alkohol in weissen Nadeln kry stallisiert erhalten wurde. Er zeigte sich seinem Schmelzpunkt und einer Analyse nach identisch mit dem von Münchmeyer aus Tetra methyldiamidobenzophenon und salzaurem Hydroxylamin gewonnenen Körper.¹⁾ Ich muss bemerken, dass er den richtigen Schmelzpunkt erst nach sehr häufigem Umkristallisiren zeigte.

0.1352 g Substanz gaben 0.3592 g Kohlensäure und 0.0922 g Wasser.

0.1319 g gaben bei 11° und 760 mm 16.5 ccm Stickstoff.

Berechnet		Gefunden
$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$		
für $C = N \cdot OH$		
$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$		
C 72.08		72.44 pCt.
H 7.42		7.57 "
N 14.84		14.91 "

Der Körper entsteht nach der Gleichung:



Es sei hierbei erwähnt, dass allein bei Einwirkung von salzaurem Hydroxylamin ohne Zusatz von Kali, wie Münchmeyer sein Derivat aus der Carbonylverbindung erhielt, bei dem Thioketon keinerlei Einwirkung erfolgt.

Das Oxim lässt sich leicht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das entsprechende Keton überführen. Auf diese Weise bewies ich zuerst (bevor sich die — weniger glatte — Zersetzung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1852 und XX, 228.

durch Salzsäure aufgeklärt hatte) die Analogie des Thioketons mit dem von Michler und Dupertuis dargestellten Keton.

0.1176 g des aus dem Oxim vermittelst Salzsäure erhaltenen, bei 178° schmelzenden Körpers gaben bei 14° und 761 mm 10.4 ccm Stickstoff.

Berechnet		
C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂		
für C=O		Gefunden
C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂		
N 10.44		10.41 pCt.

Jodmethylat des Thioketons.

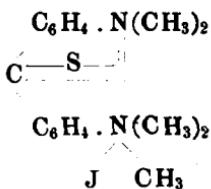
Das Thioketon wird mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sofort eine tiefgrüne Färbung ein. Nach einiger Zeit wird das überschüssige Jodmethyl abdestillirt und der Rückstand gut getrocknet. Die Analyse ergab, dass ein Jodmethylmolekül an die Base angelagert ist.

- I. 0.1450 g Substanz gaben 0.0752 g Jodsilber und 0.0027 g Silber.
- II. 0.0474 g gaben 0.0754 g Jodsilber und 0.0031 g Silber.
- III. 0.1536 g gaben 0.0823 g Baryumsulfat.
- IV. 0.1406 g gaben bei 10° und 767 mm Druck 7.28 ccm Stickstoff.

Berechnet			
C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂			
für C=S	JCH ₃		Gefunden
C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂			
J 29.81		30.14	30.05 pCt.
S 7.52		7.34	— »
N 6.57		6.25	— »

Das Jodmethylat besitzt auffallenderweise ganz die Eigenschaften der Anilinfarbstoffe. Es bildet cantharidengrün glänzende Blättchen, die eingetrocknet oder zerrieben Kupferglanz zeigen. Bei 108° beginnt es sich zu zersetzen. In Wasser löst es sich mit tief blaugrüner Farbe, die im darauffallenden Licht roth schimmert, in Alkohol mit grüner Farbe. In Aether löst es sich wenig. Von Natron wird es in der Kälte nur wenig zersetzt. In einem Kölbchen wurde das Jodmethylat bei Zimmertemperatur einige Zeit mit Natron stehen gelassen und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass ein grosser Theil des angewandten Methylats unangegriffen war. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein gelblich weisser Körper, der wohl die dem Jodid zu Grunde liegende freie Base darstellt. Auf Zusatz von wenig Jodwasserstoffsäure wurde der Körper vorübergehend grün, indem sich das Jodmethylat wieder gebildet haben mochte, aber von überschüssiger Jodwasserstoffsäure wieder zersetzt wurde. Das Jodmethylat färbt Seide grün. Da es sich ganz wie ein Farbstoff ver-

hält, so muss es wohl eine andere Constitution als die eines Keton-additionsproductes haben. Vermuthlich ist es:



Verhalten des Thioketons gegen Brom.

Lässt man das fein gepulverte Thioketon nebst einer etwas Brom enthaltenden Schale unter einer Glocke stehen, so beginnt es begierig Brom aufzusaugen, indem es seine rothe Farbe in eine braune umwandelt. Zugleich entwickeln sich Blasen und es entweicht Bromwasserstoff. Ein Bromsubstitutionsproduct mag sich auch auf einem anderen, von mir eingeschlagenen Wege gebildet haben. Zu einer Lösung der Base in Eisessig war in Eisessig gelöstes Brom zugegeben. Zuerst färbte sich die Lösung violett, dann grün und schliesslich war ein blauschwarzer Körper niedergeschlagen. Derselbe ward mit Wasser ausgefällt und abgesaugt, unter gutem Nachwaschen mit Wasser. Der Körper enthält keinen Schwefel mehr. Bei längerem Stehen mit Wasser löst er sich darin mit dunkelvioletter Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll rother, fuchsähnlicher Farbe. Er zersetzt sich bei 93° . Eine Brombestimmung ergab für das Product 60.13 pCt. Brom. Eine Formel kann ich nicht aufstellen, da es unmöglich war, den Körper umzukristallisiren, oder auf irgend welche Weise zu reinigen.

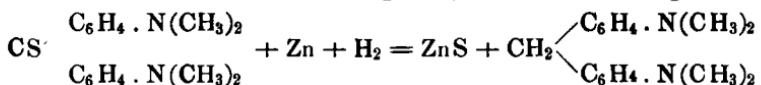
Mit Phenol und ebenso Resorcin zusammengeschmolzen, gibt das Thioketon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff dunkelbraune, harzige Körper, die sich in Alkalien mit rosa Farbe lösen und grüne Fluorescenz zeigen.

Destillation des Thioketons mit Zinkstaub.

Mit der dreissigfachen Gewichtsmenge Zinkstaub destillirt, gibt die Base ein Oel, welches sich durch Destillation mit Wasserdampf in einen festen, gelbbraunen Körper und eine Flüssigkeit theilt. Das Oel gab sich als Dimethylanilin und der feste Körper, vom Schmelzpunkt 91° , durch sein Verhalten gegen Chloranil, indem er damit die bekannte Blaufärbung¹⁾ zeigt, als Tetramethyldiamidodiphenyl-

¹⁾ Beilstein, Organ. Chem. II, pag. 1241.

methan zu erkennen, mit welchem es in allen Eigenschaften völlig übereinstimmte. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:



Das Dimethylanilin wird durch weitergehende Spaltung erzeugt.

Das Thioketon zeigt eine

Farbenreaction

von glänzender Schönheit, auf welche Hr. Prof. V. Meyer durch Hrn. Dr. Kern aufmerksam gemacht wurde. Versetzt man eine concentrierte Schwefelkohlenstofflösung desselben mit Thiophosgen CS Cl_2 ¹⁾, so entsteht ein Farbstoff, welcher sich in metallisch goldgrünen Krusten abscheidet, in solcher Menge, dass das Versuchsgefäß nach wenigen Augenblicken wie vergoldet und zugleich grün schimmernd erscheint. Leider ist dieser Farbstoff von äusserst vergänglicher Natur. Frisch bereitet löst er sich mit prachtvoller, tiefblauer Farbe in Wasser auf, aber die Lösung verliert sehr rasch an Farbe. Um ihn zu isoliren, wurde er unmittelbar nach der Bereitung rasch hintereinander mit Schwefelkohlenstoff und dann oftmals mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. So erhielt man den Körper als schwarzes Pulver, das sich zunächst noch mit der charakteristischen tiefblauen Farbe in Wasser auflöst. Da es sich schon nach wenigen Stunden verändert und in eine missfarbige, nur noch wenig färbende Masse verwandelt, so wurde es sofort analysirt.

Ich fand:

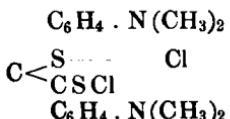
I. 0.1056 g gaben 0.0604 g Chlorsilber, 0.0040 g Silber und 0.0261 g Baryumsulfat.

II. 0.1024 g gaben 0.0581 g Chlorsilber, 0.0084 g Silber und 0.0257 g Baryumsulfat.

In Procenten:

	I	II
S	3.3	3.3 pCt.
Cl	15.3	16.7 >

Ohne Zweifel entsteht der blaue Farbstoff durch die directe Anlagerung der Componenten und dürfte vielleicht die Formel:



haben. Da sich der Körper aber rapide in der unten angegebenen

¹⁾ Diese Substanz, von welcher mir Hr. Dr. Kern grössere Mengen zur Verfügung gestellt hat, wird in meinem Laboratorium einer näheren Untersuchung unterworfen.

V. Meyer.

Weise verändert, so wurde ein schon sehr schwefelarmes Zersetzungsp product analysirt.

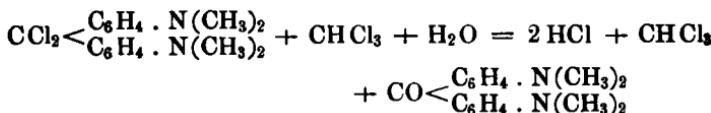
Beständiger als diese Substanz ist ein Zersetzungsp product derselben. Stellt man den Farbstoff, anstatt in Schwefelkohlenstofflösung, in einer verdünnten Chloroformlösung dar, filtrirt und lässt das Filtrat einige Tage stehen, so verschwindet die Farbe der tiefblauen Flüssigkeit allmählich und es scheiden sich langsam dicke weisse Krystallkrusten aus. Durch Filtriren und Auswaschen mit Chloroform werden dieselben rein erhalten. Die Analyse ergab die Abwesenheit von Schwefel in dem Körper und die Formel:



- I. 0.2199 g Substanz ergaben 0.3590 g Chlorsilber und 0.0040 g Silber.
 II. 0.1544 g Substanz ergaben 0.2502 g Chlorsilber und 0.0036 g Silber.
 III. 0.3674 g Substanz ergaben bei 750 mm Barometerstand und 11° C. 18.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden	
Cl	40.3	40.9	40.8 pCt.
N	6.3	6.0	—

Dass der Körper wirklich Chloroform enthält, lässt sich leicht nachweisen, wenn man ihn mit Wasser destillirt; hier wird Chloroform abgespalten, das an seinem Geruche sowie durch die Carbylaminreaction erkannt wurde. — Die Verbindung wird durch Wasser total zersetzt, sie liefert damit Chloroform, Salzsäure und das Michler'sche Keton. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Dass die Umsetzung eine annähernd quantitative ist, beweist der Umstand, dass die Menge der durch Wasser abgespaltenen Salzsäure (als Chlor berechnet) 14 pCt. betrug, während nach obiger Gleichung 16 pCt. berechnet sind.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.