

Wissenschaft geworden. Mancher glaubt in dem Bewusstsein, schweigen zu dürfen, dass auch ohne seinen Widerspruch die Hypothese der elektrolytischen Dissociation kein neues Zeitalter des Phlogistons über die moderne Chemie heraufbeschwören wird.

Hannover, den 15. Februar 1891.

---

### 136. A. Michaelis: Ueber die Thionylamine.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Nachdem früher<sup>1)</sup> gezeigt war, dass in einigen Aminen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Amidogruppe leicht durch Thionyl ersetzt werden können, schien es mir zunächst am wichtigsten zu sein, die Allgemeinheit dieser Reaction resp. ihre Grenzen festzustellen. Ich habe deswegen nach der Prüfung des Verhaltens des Thionylanilins gegen die zunächst in Betracht kommenden Reagentien in Gemeinschaft mit Hrn. Hümme die Einwirkung des Thionylchlorides auf substituirte Aniline, in Gemeinschaft mit Hrn. Storbeck die Einwirkung auf Aethylamin untersucht. In allen Fällen gelang die Einführung des Thionylrestes auf die leichteste Weise. Man kann daher mit grosser Wahrscheinlichkeit in voller Allgemeinheit den Satz aufstellen:

»Die primären Amine (der aliphatischen und aromatischen Reihe) sind dadurch charakterisiert, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen.«

#### 1. Ueber aromatische Thionylamine von A. Michaelis und R. Herz.

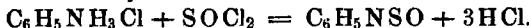
##### Thionylanilin $C_6H_5NSO$ .

Bringt man 1 Mol. Thionylchlorid mit einer ätherischen oder Benzollösung von 1 Mol. Anilin zusammen, so erfolgt je nach dem Verdünungsgrade eine mehr oder weniger heftige Reaction, durch welche sich, indess  $\frac{2}{3}$  des Thionylchlorides unverändert bleiben, Thionylanilin und salzaures Anilin bilden:



<sup>1)</sup> Michaelis und Herz, diese Berichte XXIII, 3480.

Beim Erhitzen wirkt das unveränderte Thionylchlorid weiter auf das salzsäure Anilin ein, indem unter lebhafter Salzsäureentwicklung sich auf's neue Thionylanilin bildet:



Man kann daher auch zur Darstellung des Thionylanilins direct salzsäures Anilin anwenden, und zwar ist dies bei weitem bequemer, da so erst beim Erhitzen eine Reaction erfolgt. Man verfährt am zweckmässigsten in folgender Weise:

100 g trockenes, fein gepulvertes, salzsäures Anilin werden mit 200 ccm trocknen Benzols übergossen und 100 g Thionylchlorid hinzugefügt, wobei weder Erwärmung noch Einwirkung erfolgt. Man erhitzt nun einige Zeit am Rückflusskühler, bis die beim Sieden des Benzols sogleich eintretende Salzsäureentwicklung aufgehört hat und das salzsäure Anilin ganz oder doch beinahe ganz verschwunden ist. Bei der Destillation der eventuell filtrirten Flüssigkeit geht zuerst Benzol, das von etwas übergerissenem Thionylanilin gelb gefärbt ist, über, dann, unter ziemlich raschem Steigen des Thermometers, bei 198 bis 200° das Thionylanilin, welches man durch nochmalige Destillation reinigt. In dem Kühler setzt sich anfangs leicht eine feste, von anhängendem Thionylanilin gelbe Masse ab, die aus (durch Anziehen von Feuchtigkeit gebildetem) schwefligsaurem Anilin besteht.

Das so erhaltene Thionylanilin bildet, wie schon in unserer ersten Mittheilung gesagt, eine gelbe, in dicken Schichten gelbrothe Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch, die bei 200° fast unzersetzt siedet. Es ist jedoch rathsam, keine zu grosse Menge (nicht über 50 g) auf einmal zu destilliren, da sonst gegen Ende der Destillation unter Abscheidung kohlinger Massen leicht eine nicht unbedeutende Zersetzung erfolgt.

Die Analyse des Thionylanilins führte zu folgenden Zahlen:

0.3150 g Substanz gaben 0.5216 g Baryumsulfat.

0.2479 g Substanz gaben 0.4174 g Baryumsulfat.

0.2690 g Substanz gaben 0.4144 g Stickstoff bei 752 mm Druck und 13°.

0.1815 g Substanz gaben 0.3454 g Kohlensäure und 0.0656 g Wasser.

0.2750 g Substanz gaben 0.5246 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	51.80	51.90	51.82 pCt.
H	3.60	4.02	4.01 »
N	10.07	10.35	— »
S	23.02	22.74	22.94 »
O	11.51	—	— »
	100.00		

Das Thionylanilin sinkt im Wasser unter und wird von demselben oder von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt, rascher beim

lebhaften Schütteln, indem es in Anilin und schweflige Säure resp. die Verbindung beider zerfällt. Mit wässrigen Alkalien findet sofort unter lebhafter Erwärmung und unter Abscheidung von (farblosem) Anilin Zersetzung statt, indem dies und schweflighaures Alkali entsteht. Diese Reaction, welche quantitativ verläuft, beweist zugleich, dass der Thionylrest mit dem Stickstoff verbunden war. In absolutem Alkohol löst sich das Thionylanilin unverändert auf; destillirt man die Lösung, so geht erst Alkohol, dann bei 200° reines Thionylanilin über. Erhitzt man dieses mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so wird es unter Bildung von Schwefelwasserstoff weitgehend verändert; hierüber, sowie über die Einwirkung reducirender Substanzen auf Thionylanilin werden wir später berichten.

#### Thionylanilin und Salzsäure.

Von wässriger conc. Salzsäure wird das Thionylanilin sofort unter lebhafter Reaction in schweflige Säure und salzaures Anilin übergeführt. Trockenes Salzsäuregas wird vom Thionylanilin bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz rascher aufgenommen, indem der Gewichtszunahme entsprechend, etwa 2 Mol. Salzsäure aufgenommen werden. Es entsteht so eine farblose, leicht zersetzbare Verbindung,  $C_6H_5NSO \cdot 2HCl$ , welche bei längerer Einwirkung von Salzsäure, unter entsprechender Gewichtsabnahme, fast allen Schwefel in Form von Thionylchlorid wieder verliert. Die Bildung des Thionylanilins aus salzaurem Anilin und Thionylchlorid in der Wärme ist also in der Kälte und bei Ueberschuss von trockner Salzsäure umkehrbar.

#### Thionylanilin und Brom.

Versetzt man eine Lösung von Thionylanilin in absolutem Aether oder Ligroïn mit Brom, so wirkt letzteres anfangs rasch, später nur langsam unter Ausscheidung eines festen, weissen Körpers ein. Quantitative Versuche ergaben, dass 1 Mol. Thionylanilin 3 Mol. Brom verbrauchten und dass der ausgeschiedene feste Körper bromwasserstoffsaures Tribromanilin war, das mit Wasser sogleich in Bromwasserstoffsaure und das gewöhnlich bei 118—120° schmelzende Tribromanilin zerfiel. Der gesammte Schwefel des Thionylanilins befand sich in einer Verbindung, die in dem angewandten Petroleumäther gelöst war. Um die Natur desselben zu ermitteln, zersetzen wir 50 g Thionylanilin, die in dem mehrfachen Volum nicht über 40° siedendem Petroleumäther gelöst waren, durch 173 g allmählich zugesetzten Broms, wozu einige Tage nötig waren. Es wurde dann filtrirt, das bromwasserstoffsaure Tribromanilin abfiltrirt, anhaltend mit Petroleumäther ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Wir erhielten so, nachdem der Petroleumäther abdestillirt war, eine braune,

zwischen 130 und 140° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser lebhaft in schweflige Säure und Bromwasserstoffsäure zersetzte. Bei nochmaliger Destillation ging dieselbe dem grössten Theil nach bei 136°, aber immer noch nicht farblos über, da ein Theil derselben unter Bildung von Bromschwefel, Brom und schwefliger Säure zerfiel. Da auch eine Entfärbung durch Schütteln mit Quecksilber an der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung scheiterte, so führten wir von derselben eine Analyse aus, so wie sie sich nach zweimaliger Destillation ergab:

0.3895 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.

0.5310 g Substanz gaben 0.9790 g Bromsilber.

Berechnet für SOBr <sub>2</sub>		Gefunden
S	15.38	14.20 pCt.
B	76.92	78.43 »

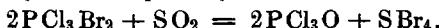
Aus diesen Zahlen ergiebt sich, obgleich dieselben nur annähernd stimmen, in Verbindung mit der Thatsache, dass die Substanz mit Wasser in schweflige Säure und Bromwasserstoffsäure zerfällt, mit Sicherheit, dass nichts anderes als ein etwas freies Brom enthaltendes Thionylbromid SOBr<sub>2</sub> vorlag.

Die Einwirkung des Broms erfolgt mithin nach der Gleichung:



Es findet also eine Wanderung von 3 Wasserstoffatomen des Phenyls an den Stickstoff statt.

Das so dargestellte Thionylbromid war bisher unbekannt und lässt sich nicht in entsprechender Weise wie Thionylchlorid erhalten. Wie der Eine von uns früher zeigte<sup>1)</sup>, wirkt Phosphorpentabromid gar nicht auf Schwefeldioxyd ein, während Phosphorchlorbromid sich mit Schwefeldioxyd zu Phosphoroxychlorid und Bromschwefel umsetzt:



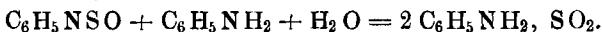
Die bei der Destillation des Thionylbromids constatirte leichte Zersetzung dieser Verbindung in Schwefeldioxyd und Bromschwefel bestätigt die früher ausgesprochene Vermuthung, dass bei der genannten Reaction zuerst SOBr<sub>2</sub> entstehe, welches unter den gegebenen Umständen nach der Gleichung: 2SOBr<sub>2</sub> = SO<sub>2</sub> + SBr<sub>4</sub> zerfalle.

#### Thionylanilin und Anilin.

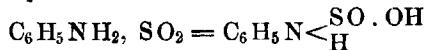
Das Thionylanilin ist das Analogon des Phenylisocyanats oder Carbonylanilins, das sich, wie bekannt, mit Anilin sehr leicht zu Diphenylharnstoff verbindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Thionylanilin nicht. Es lässt sich im offenen Reagenzglas längere Zeit mit Anilin zum Sieden erhitzen, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen im zugeschmolzenen

<sup>1)</sup> Michaelis, Anorg. Chemie I, 641.

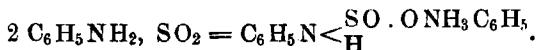
Rohr auf 200°, so tritt wohl Einwirkung ein, es entsteht aber ein blauer, schwer löslicher, schwefelhaltiger Farbstoff, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf. Ebenso entstehen blaue und rothe schwefelhaltige Farbstoffe, wenn man Thionylanilin mit Diphenylamin oder Dimethylanilin unter Zusatz von Condensationsmitteln erhitzt. Setzt man dagegen zu einem Gemisch gleicher Moleküle Thionylanilin und Anilin etwas Wasser oder feuchten Aether, so bildet sich sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung eine feste weisse Substanz, welche mit dem schon früher von Schiff<sup>1)</sup> dargestellten schwefigsauren Anilin  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SO}_2$  identisch ist. Diese Verbindung, die man leicht durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine wässrige oder ätherische Lösung von Anilin erhält, ist relativ beständig, schmilzt bei etwa 60° und zerfällt nur langsam in ihre Componenten. Aus dem Thionylanilin und Anilin, entsteht sie auf Wasserzusatz nach der Gleichung:



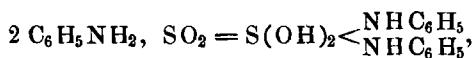
Ausser diesem Anilinsulfit ist noch ein zweites von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SO}_2$ <sup>2)</sup> bekannt, das in schön ausgebildeten Kry stalltafeln erhalten wird, aber sehr leicht unter Abgabe von Schwefeldioxyd zerfällt, indem wahrscheinlich die oben angegebene Verbindung entsteht. Es liegt am Nächsten, dieses Anilinsulfit als die dem Thionylanilin entsprechende Säure aufzufassen:



und das zweite Sulfit als das Anilinsalz dieser Säure zu betrachten<sup>3)</sup>:



Das erste Sulfit würde danach als Phenylthionaminsäure zu bezeichnen sein und der im freien Zustande nicht existirenden Phenylcarbaminsäure entsprechen. Für die zweite Verbindung ist aber noch eine andere Formel möglich, nämlich die eines hydroxylirten Harnstoffs:



die meiner Ansicht nach auch in Betracht zu ziehen ist.

#### Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd.

Löst man gleiche Moleküle Thionylanilin und Anilin in Alkohol und fügt Benzaldehyd hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter lebhafter Erwärmung ein fester weißer Körper aus, der abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkristallisiert.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 125.

<sup>2)</sup> P. Boessneck, diese Berichte XXI, 1910.

<sup>3)</sup> Vergl. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 140, 126.

sirt völlig weiss und rein in feinen verfilzten Nadeln erhalten wird. Derselbe ergab sich mit dem von H. Schiff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsäures Anilin erhaltenen Körper identisch, doch zeigte die Analyse, dass die von Schiff angegebene Formel  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $\text{SO}_2$  unrichtig ist. Schiff führte zur Aufstellung dieser Formel nur eine Schwefelbestimmung aus, deren Richtigkeit wir nicht bestätigen können. Die vollständige Analyse führte uns zu der Formel  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $\text{SO}_2$ .

0.2516 g Substanz lieferten 0.1465 g Baryumsulfat.

0.2110 g Substanz lieferten 0.1400 g Baryumsulfat.

0.3197 g Substanz lieferten 0.2141 g Baryumsulfat.

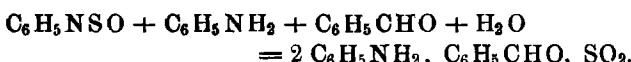
0.2734 g Substanz lieferten 18.8 ccm Stickstoff bei  $15^\circ\text{C}$ . und <sup>2)</sup> 762 mm Druck.

0.2175 g Substanz lieferten 0.5080 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasserstoff.

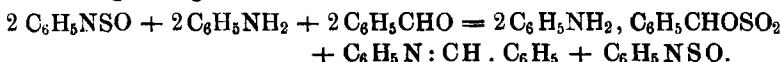
0.2160 g Substanz lieferten 0.5083 g Kohlensäure und 0.1064 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden		
C	64.05	63.72	64.18	—
H	5.52	5.44	5.47	—
N	7.87	8.08	—	—
S	8.99	9.08	9.11	9.30

Das schwefligsäure Benzanilin, wie wir die Verbindung vorläufig nennen wollen, entsteht aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd unter Aufnahme von Wasser, dass dem angewandten (gewöhnlichen) Alkohol entnommen wird:



Bringt man oben genannten Körper für sich oder unter Verdünnung mit einem wasserfreien Lösungsmittel zusammen, so bleibt die Hälfte des Thionylanilins unverändert und es entsteht neben schwefligsäurem Benzanilin Benzylidenanilin <sup>3)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , welches bei seiner Entstehung aus Bittermandelöl und Anilin das zur Bildung der Schwefelverbindung nötige Wasser liefert:

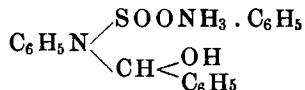


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 130; 210, 128.

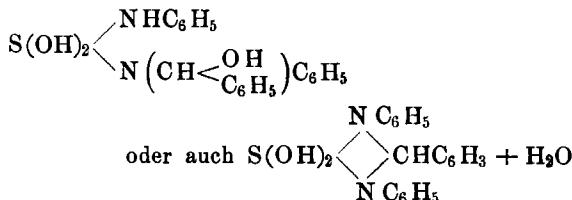
<sup>2)</sup> Die Stickstoffbestimmung muss sehr langsam ausgeführt werden, da man sonst, wie auch früher von V. Meyer (diese Berichte XVII, 1576) bei Stickstoff und schwefelhaltigen Verbindungen beobachtet wurde, stets zu viel Stickstoff erhalten wird.

<sup>3)</sup> Wir möchten hierbei anführen, dass das Benzylidenanilin (aus Anilin und Benzaldehyd direct zum Vergleich dargestellt) sich am besten aus Petroleumäther umkristallisieren lässt und dann ganz farblose bei  $54^\circ$  schmelzende Krystalle bildet.

Das schwefligsaure Benzanilin bildet, wie schon angegeben, feine weisse, zu einer filzartigen Masse vereinigte Nadeln, die bei 124° glatt schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzen. Sie lösen sich in heissem Alkohol und in Wasser und lassen sich aus beiden Lösungsmitteln umkristallisiren. In Aether ist die Verbindung schwerer löslich. Sie lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, beliebig lange aufbewahren. Die Constitution dieser und ähnlicher Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Betrachtet man das Anilinsulfit  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$  als Anilinsalz der Phenylthionaminsäure, so würde die Formel:



am wahrscheinlichsten sein, während die Harnstoffformel des Anilinsulfits zu der Constitution:



führen würde.

Schiff und seine Schüler<sup>1)</sup> haben noch eine ganze Reihe von Verbindungen der Aldehyde mit aromatischen Aminen beschrieben und meistens Aldehydverbindungen des Sulfits  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$  oder eines entsprechenden Sulfits mit einer andern Base, also Condensationsprodukte der Phenylthionaminsäure erhalten. Dieselben sind wohl ohne Zweifel Abkömmlinge der Thionylamine und bedürfen, bevor man Schlüsse auf eine rationelle Formel ziehen will, zuvor nach der genauen Untersuchung. Wahrscheinlich sind auch die von Boessneck<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen des Acetons mit Sulfiten aromatischer Amine Derivate der Thionylamine.

#### Thionylanilin und Hydrazine.

Vermischt man Thionylanilin und Phenylhydrazin, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction unter lebhafter Gasentwicklung und unter Bildung harziger, schwer rein zu erhaltender Substanzen. Viel glatter verläuft die Reaction in alkoholischer Lösung oder wenn man Thionylanilin mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin schüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich

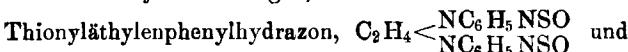
<sup>1)</sup> Schiff a. a. O. und z. B. Papasogli, Ann. Chem. Pharm. 171, 137.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1906.

dann ein fester, gelber Körper aus, der, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, sich als das früher von dem Einen von uns dargestellte Thionylphenylhydrazon  $C_6H_5NH \cdot NSO$  erwies. Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin wandert also einfach das Thionyl vom Anilinrest zum Hydrazinrest:



Eine gleiche Reaction zeigen nach unseren Erfahrungen alle aromatischen Hydrazine. Die Darstellung der Thionylverbindungen derselben ist danach eine sehr einfache: Man löst das salzaure Salz des Hydrazins in Wasser, fügt essigsäures Natrium hinzu und schüttelt mit Thionylanilin. Nach einigen Minuten scheidet sich das Thionylhydrazon, meist fest und krystallisiert, ganz wie das Hydrazon eines Aldehydes aus. Hr. Ruhl, der sich mit der Untersuchung dieser Körper eingehend beschäftigt, erhielt so mit Leichtigkeit das Thionylphenylmethylhydrazon  $C_6H_5NCH_3 \cdot NSO$  (gelbe Krystalle), die entsprechende Aethyl- und Isobutylverbindungen, so wie auch



Da diese Hydrazone sich meistens durch grosses Krystallisierungsvermögen auszeichnen, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig sind und mit Alkali leicht in Hydrazin und schweflige Säure zerfallen, so wird man dieselben häufig zur Abscheidung und Reinigung von Hydrazinen anwenden können.

Von grossem Interesse musste es sein, die Einwirkung des Thionylanilins auf das Diamid zu studiren, da so möglicher Weise die Verbindung  $\begin{array}{c} \text{NSO} \\ || \\ \text{NSO} \end{array}$  zu erhalten war. Hr. Prof. Curtius war so

freundlich, uns zu diesem Zweck etwas salzaures Hydrazin zu überseinden, wofür wir demselben unsern besten Dank ausdrücken; leider aber wirkt Thionylanilin auf eine wässerige Lösung desselben, auch wenn sie mit essigsäurem Natrium versetzt ist, nicht ein. Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns bei der Untersuchung des Thionyldiäthylhydrazons  $(C_2H_5)_2N \cdot N = SO$  machte, ist es wahrscheinlich,

dass ein Thionylhydrazon  $\begin{array}{c} \text{NSO} \\ || \\ \text{NSO} \end{array}$  vom Wasser zersetzt wird, so dass

zur Darstellung desselben die Anwendung von freiem Hydrazin nöthig sein wird.



Das *p*-Thionyltoluidin haben wir schon in unserer ersten Mittheilung beschrieben.

Die Analyse desselben ergab:

0.5820 g Substanz lieferten 0.8692 g Baryumsulfat.

0.3365 g Substanz lieferten 27.6 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 21°

	Gefunden	Berechnet
S	20.51	20.51 pCt.
N	9.15	9.24 »

Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften dem Thionylanilin völlig analog. Versetzt man die Lösung von 1 Mol. desselben und 1 Mol. Paratoluidin in Alkohol mit Benzaldehyd, so scheidet sich sofort das schwefigsäure Benztoluidin als weisse, feste Masse aus, die nach dem Umkristallisiren aus Alkohol feine, fast glanzlose, weisse Nadeln bildet. Die Analyse führte zu der Formel



0.2627 g Substanz lieferten 0.1623 g Baryumsulfat.

0.2236 g Substanz lieferten 15.1 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	8.33	8.51 p Ct.
N	7.30	7.38 »

Die Verbindung schmilzt bei 119 bis 120°.

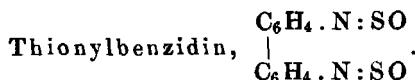
Das *o*-Thionyltoluidin wird wie die Paraverbindung dargestellt, ist aber bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt destillirbar. Es siedet bei 100 mm Druck bei 184° und bildet eine hellgelbe, schwächer als die Paraverbindung und als das Thionylanilin riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nicht erstarrt und mit Alkalien unter Bildung von *o*-Toluidin und schwefigsäurem Alkali leicht zer-setzt wird.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

0.4463 g Substanz lieferten 0.6859 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	20.91	21.11 pCt.

Auch das *p*- und *o*-Xylidin setzen sich, wie der Eine von uns in Verbindung mit Hrn. Junghaus fand, mit Thionylchlorid leicht unter Bildung der Thionylxylidine um, die nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar sind. Ebenso lässt sich, wie wir in unserer ersten Mittheilung schon angaben, leicht ein Thionylecumidin erhalten.



Thionylchlorid wirkt auf das salzsäure Benzidin nur wenig, leicht auf die freie, in Benzol gelöste Base ein. Nachdem das Ganze einige Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt ist, erhält man beim Abkühlen

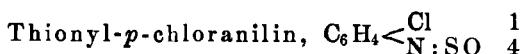
des heissen Filtrats das Thionylbenzidin in rothen, durchsichtigen Nadeln:

0.2108 g Substanz lieferten 0.3480 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
S      23.00	22.70 pCt.

Es war also in die beiden Amidogruppen Thionyl eingetreten. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol, noch leichter löslich in Chloroform. Sie zersetzt sich durch die Feuchtigkeit der Luft und darf daher nicht zu häufig umkristallisiert werden.

## 2. Ueber substituirte Thionylaniline von A. Michaelis und C. Hümme.



Thionylchlorid wirkt auf in Benzol gelöstes Parachloranilin fast ebenso heftig wie auf Anilin ein. Man löst 20 g Chloranilin in 40 ccm Benzol, fügt 20 g Thionylchlorid allmählich hinzu und erhitzt, so lange noch Salzsäure entweicht. Statt der freien Base kann auch hier das salzaure Salz angewandt werden. Nach beendet Reaktion wird destillirt, wobei das Thionyl-*p*-chloranilin bei 237° constant übergeht und beim Abkühlen leicht erstarrt.

Die zuletzt übergehenden Theile sind meist dunkler gefärbt.

Die Analyse ergab:

0.4343 g Substanz lieferten 0.5810 g Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
S      18.44	18.49 pCt.

Das Thionyl-*p*-chloranilin bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 36°, also schon bei Handwärme, schmelzen und dann in eine gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit übergehen. Es wird von kaltem Wasser nur langsam, rasch von heissem oder von Alkalien zersetzt, indem *p*-Chloranilin zurückgebildet wird und schweflige Säure oder deren Salz entstehen.



Die Verbindung wird genau so wie die vorhergehende erhalten und bildet eine bei 233° siedende, beim Abkühlen erstarrende, gelbe Flüssigkeit.

0.410 g Substanz lieferten 0.547 g BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden	Berechnet.
S      18.44	18.27 pCt.

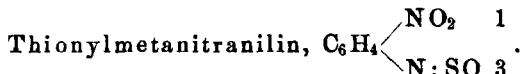


Um festzustellen, ob Thionylchlorid auch noch auf schwache Basen einwirkt, brachten wir es mit dem, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Brom auf Thionylanilin erhaltenen, und durch Umkristallisiren gereinigten Tribromanilin in Benzollösung zusammen. Beim Erhitzen wurde mit Leichtigkeit das Thionyltribromanilin erhalten, das beim Abkühlen der Benzollösung auskristallisierte und durch Abpressen und Umkristallisiren aus wenig Benzol gereinigt wurde.

Es bildet feine gelbe Nadeln die bei 74—75° schmelzen, und sich mit Wasser leicht in Tribromanilin und schwefelige Säure zersetzen.

0.2012 g Substanz gaben 0.1238 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	8.44	8.51 pCt.



Auf Metanitranilin, das in Benzol gelöst ist, wirkt Thionylchlorid in der Kälte nicht mehr ein. Beim Erhitzen entweicht jedoch Salzsäure in Strömen, indem sich anfangs eine feste Masse ausscheidet, die beim weiteren Erhitzen wieder verschwindet. Beim Abkühlen der Benzollösung scheiden sich gelbe Krystalle aus, die durch Abpressen, Auflösen in wenig warmem Benzol, Filtriren und Ausfällen mit Petroleumäther gereinigt werden. Ueberschichtet man die Benzollösung vorsichtig mit dem Aether, so dass nur allmähliche Vermischung stattfindet, so erhält man die Verbindung in sehr grossen, schön ausgebildeten Krystallen.

0.316 g Substanz lieferten 0.3949 g BaSO<sub>4</sub>.

0.3558 g Substanz lieferten 0.4430 BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
S	17.39	17.17      17.09 pCt.

Das Thionylmetanitranilin bildet gelbe flache Prismen, die bei 63.5° schmelzen, als solche geruchlos sind, an der Luft oder beim Aufbewahren aber leicht nach schwefeliger Säure riechen. Durch Alkali oder heißes Wasser werden sie unter Regenerirung von *m*-Nitranilin zersetzt.



Das Paranitranilin verhält sich ähnlich gegen Thionylchlorid wie die Metaverbindung. Das Thionylnitranilin ist jedoch in Benzol

leichter löslich und muss daher aus der theilweise abdestillirten Lösung durch Petroleumäther gefällt werden. Durch nochmaliges Lösen in Benzol, Filtriren und Fällen mit Petroleumäther wird es gereinigt.

0.4260 g Substanz lieferten 0.5293 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet	Gefunden
S 17.39	17.04 pCt.

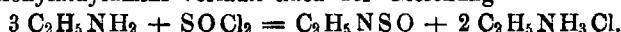
Das Thionylparantranilin ist in seinem Aeusseren von der Metaverbindung ganz verschieden; es bildet feine gelbe oder gelbrothe Nadeln, die bei 70° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen. Es riecht beim Aufbewahren stark nach schwefeliger Säure und wird von heissem Wasser und von Alkali leicht zersetzt.

### 3. Ueber Thionyläthylamin C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N:SO von A. Michaelis und O. Storbeck.

Auf salzaures Aethylamin wirkt Thionylchlorid nicht oder doch nur sehr wenig ein. Wir mussten daher, um obige Verbindung darzustellen, von reinem, wasserfreien Aethylamin ausgehen. 30 g des letzteren wurden in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt und dann zu dem mehrfachen Volum ebenfalls stark abgekühlten wasserfreien Aether hinzugefügt, was ohne Verlust geschehen kann. In diese Lösung liessen wir nun die berechnete Menge ebenfalls mit Aether verdünntes Thionylchlorid langsam und unter fortwährender Kühlung hineintropfen. Auf diese Weise geht die Reaction unter reichlicher Ausscheidung von salzaurem Aethylamin ganz ruhig und glatt von statt. Nachdem alles Thionylchlorid hinzugefügt, liessen wir den verschlossenen Kolben noch eine Zeit lang unter häufigem Umschütteln stehen, um den Niederschlag dichter zu machen, und filtrirten nun, was rasch und leicht von stattet geht. Man erhält so ein schwach gelbes Filtrat, das sich an der Luft sehr leicht unter Ausscheidung von schwefligsaurem Aethylamin trübt. Nachdem das salzaure Aethylamin wiederholt mit Aether gewaschen war, destillirten wir aus dem Wasserbade sehr langsam und erhielten so eine zwischen 60 und 75° siedende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei nochmaliger Destillation zwischen 70 und 73° überging. Diese Fraction ergab sich als das gesuchte Thionyläthylamin:

Gefunden	Berechnet
S 35.1	34.74 pCt.

Die Verbindung bildet eine farblose, bei 73° siedende, stechend an Chlorkalk erinnernde, ganz anders wie Thionylanilin riechende Flüssigkeit, die schon durch Wasser unter Erwärmung zersetzt wird. Alkalien scheiden daraus leicht das an seinem Geruch kenntliche Aethylamin ab. Säuren entwickeln schwefelige Säure. Die Bildung des Thionyläthylamins verläuft nach der Gleichung:



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.

**137. 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  $\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$  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 Buttlerow'schen Methode