Ich habe weiter noch versucht, die Reaction von Piria von schwefligsaurem Ammon auf Nitronaphtalin zu modificiren und das feste Salz anzuwenden statt der wässrigen Lösung.

Diese Abänderung ist aber nicht vorthellhaft, es tritt wohl Reaction ein, aber sie fordert mehr Zeit und verläuft nicht so glatt wie Piria's ursprüngliche Methode.

418. J. A. Roorda Smit: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Schon früher haben Claus und Kral diese Reaction untersucht. (Diese Ber. IV, S. 99.) Da jedoch die Einwirkung beider Substanzen so äusserst heftig war, benutzten sie als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff. Sie versuchten zuerst die Reaction ohne Verdünnungsmittel, hierbei wurde aber das Anilinmolekül gänzlich zerstört, und sie bekamen eine violette Reactionsmasse, die im Wesentlichen nur aus Kohlenstoff und Schwefel bestand. Bei Verdünnung mit CS₂ verlief die Reaction in diesem Sinne:

Das Hauptprodukt war also Diphenylsulfoharnstoff, der sich auch direct aus CS₂ und Anilin bildet.

Der Diphenylsulfoharnstoff wurde durch S₂ Cl₂ weiter angegriffen und gab Triphenylguanidin und Phenylsenföl.

Da ich mich für diese Reaction interessirte, entschloss ich mich, sie zu wiederholen, doch nahm ich als Verdünnungsmittel vollkommen wasserfreien Aether, statt des CS₂. Im Anfang hoffte ich zwar unter starker Abkühlung die Einwirkung von S₂ Cl₂ auf Anilin ohne Verdünnungsmittel stattfinden lassen zu können.

Beim Hinzufügen von S₂ Cl₂ zu Anilin sah ich nicht nur die violette Farbe, die Claus und Kral constatirt haben, sondern es traten ausserdem noch braune Dämpfe auf.

Die violette Reactionsmasse war löslich in Wasser und Alkohol (oder war darin sehr fein suspendirt). Nach längerem Auswaschen blieb auf dem Filter eine dunkelgraue Substanz zurück, die in Wasser und Alkohol unlöslich war und sich nicht näher bestimmen liess.

Nach diesem ersten Versuch habe ich immer die Reaction bei starker Verdünnung mit sorgfältig über CaCl_2 und Aetzkalk und nachher über Natrium getrocknetem Aether stattfinden lassen.

Das Anilin war durch sorgfältige fractionirte Destillation aus dem Anilin des Handels gewonnen, es siedete genau bei 182° . Der Chlorschwefel enthielt gewöhnlich ein wenig mehr Schwefel als die Formel $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ verlangt.

50 Grm. Anilin wurden in einem geräumigen Kolben in ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter wasserfreien Aether gelöst, der Kolben war mit Rückflusskühler und mit einem Scheidetrichter, worin sich 18 Grm. $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ befanden, verbunden.

Das Schwefelchlorür wurde jetzt langsam unter Schütteln der Anilinolösung zusetropft. Obwohl der Kolben sorgfältig abgekühlt und die Lösung ziemlich verdünnt war, war die Reaction noch immer sehr heftig, während salzsaurés Anilin, Schwefel und in Aether unlösliche Produkte niedergeschlagen wurden. Die ätherische Lösung wurde durch Filtriren hiervon geschieden.

Bei mehreren Versuchen gelang es mir nicht, ein krystallinisches Produkt aus der ätherischen Lösung abzuscheiden, und lies sich auch kein krystallinisches Nitroderivat aus dem öligen Rückstande, der nach dem Abdestilliren des Aethers im Kolben zurückblieb, darstellen. Ich erhitzte diesen Rückstand und es ging bei 180 — 183° ein wenig Anilin, von 220 — 230° ein gelbliches Oel von sehr unangenehmen Geruch über. Das Thermometer stieg fortwährend bis auf 180° , wobei die Masse im Kolben zu verkohlen anfang.

Im Destillate von 220 — 270° schieden sich Krystalle aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wurden. Diese Krystalle waren theils weisse, seidenglänzende Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, Schmelzpunkt 103° ; theils hellgelbe Prismen, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Unglücklicherweise konnte ich bis jetzt noch keine genügende Menge dieser Krystalle bekommen, um sie einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Ich entschloss mich dann, die öltartige Reaktionsmasse nach Entfernung des Aethers im Vacuum einer Wasserluftpumpe zu destilliren. Bei 180 — 185° destillirte jetzt ein gelbliches Oel, dessen Geruch zugleich an Senföl und Anilin erinnert, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und verdünnter Salzsäure. Auch hieraus konnte ich kein krystallinisches Nitroderivat bekommen. Das Oel entfärbt Bromwasser, während eine Trübung entsteht, wie von ausgeschiedenem Schwefel. Mit PtCl_4 entsteht in der wässrigen Lösung ein Niederschlag von seidenglänzenden Nadeln. Acetyl- und Benzoylchlorür reagiren schon in der Kälte und geben krystallinische Derivate. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist die öltartige Verbindung nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie färbt sich grünlich an der Luft.

Die Analysen stimmen mit der Formel $C_{12} H_{12} N_2 S$.

Gefunden.						Berechnet.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C 66.7	66.9					C 66.66
H 5.89	5.69					H 5.55
S		12.1	14.16.			S 14.8
N				13.2	13.6	N 14.9

Das Platindoppelsalz gab Zahlen, die mit der Formel

übereinstimmen.

Gefunden.	Berechnet.
31.2 pCt. Pt	31.47.

Ich habe die Substanz Thioanilid genannt, weil ich vermurthe, dass ihr die Structur $C_6 H_5 NH \cdots S \cdots NH \cdot C_6 H_5$ zukommt.

Wie mir mein Freund van t'Hoff mittheilte, hat Hr. Kekulé einige Bedenken gegen diese Annahme, ich habe darum angefangen, diese Formel näher zu prüfen.

Das Thioanilid ist also isomer mit dem Thioanilin von Merz und Weith. (Diese Ber. IV, S. 384.) Krafft erhielt diese Verbindung, indem er das Phenylsulfid erst nitrirte, und dann amidirte. (Diese Ber. VII, S. 384.) Der Schwefel ist hier also am Benzolkern gelagert. Durch die Bildungsweise des Thioanilins meinte ich genügenden Grund zu haben, ihm die oben erwähnte Structur zuzuschreiben, weil ich mir die Einwirkung von $S_2 Cl_2$ auf Anilin vollkommen analog dachte, wie die von $C_2 H_3 O \cdot Cl$, $C_6 H_5 \cdot CO \cdot Cl$ u. s. w.

Die Reaction konnte dann dargestellt werden durch die Gleichung:
 $4 C_6 H_5 NH_2 + S_2 Cl_2 = (C_6 H_5 NH)_2 S + 2 C_6 H_5 NH_2 HCl + S$
 Doch ist dieses jedenfalls noch zu entscheiden.

Weil die Ausbeute an Thioanilid immer ziemlich unerquicklich ist, glaubte ich, dass noch eine tiefergehende Reaction stattfand:

doch bin ich mit Versuchen in dieser Richtung noch zu wenig fortgeschritten, um darüber Näheres zu berichten. Jedenfalls würde das erwähnte Produkt von grossem Interesse sein, denn es wäre das Phenylderivat des Schwefelstickstoffs, wenn man diesen mit Laurent als HNS annimmt. Auf anderen Wegen werde ich ein Aethylderivat dieser Verbindung versuchen darzustellen, und vielleicht lässt sich aus dem Schwefelstickstoff auch noch das Amid $NH_2 \cdot S \cdot NH_2$ bereiten, worüber ich später berichten werde.

Acetylderivat. Zu einer Lösung von Thioanilid in wasserfreiem Aether wurde langsam Acetylchlorür gefügt. Es schied sich ein blendend weisses Pulver aus, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die lufttrocknen Krystalle schmolzen bei 125^0 bis 126^0 .

Gefunden.	Berechnet.
N 9.62	9.33
S 10.66	10.22.

Diese Verbindung ist also isomer mit dem Diacetylthioanilin von Merz und Weith (loc. cit.), das sie durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Thioanilin erhielten.

Aus demselben Grunde, wie ich oben anführte, glaube ich, dass meiner Verbindung die Structur

zukommt.

Versuche dieses Derivat aus $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ und Acetanilid darzustellen, gaben bis jetzt keinen Erfolg.

Das Benzoylderivat wurde erhalten indem man Benzoylchlorür zu einer Lösung von Thioanilid in wasserfreiem Aether tropfen zu liess.

Es ist wenig löslich in kaltem, besser in siedendem Alkohol, und krystallisirt in Plättchen, die bei 150° schmelzen.

Eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung stimmen genau mit der Formel

	Gefunden.	Berechnet.
N	7	6.6
S	8.5	7.54

Schliesslich spreche ich Hrn. Janse meinen freundlichen Dank aus für das Wohlwollen, womit er mich bei dieser Arbeit so eifrig unterstützt hat.

Burum, (Frierland-Holland) 24. October 1875.

419. B. Tollens: Bemerkungen zu der vorläufigen Mittheilung von Linnemann und Penl: Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids durch Salpetersäure.

(Diese Berichte VIII, 1097.)

(Eingegangen am 9. November.)

Mit einer gewissen Gereiztheit hat sich Hr. Linnemann in einigen Abhandlungen über Arbeiten, welche von verschiedenen That- sachen und Theorien aus der Allylgruppe handeln, geäussert¹⁾, und

¹⁾ Diese Berichte VI, 1520; VII, 854; VIII, 1095.