

Vergleicht man die obigen Angaben über das Anthrol und die zugehörige Sulfosäure und deren Salze mit den Mittheilungen, welche Lincke <sup>1)</sup> von seiner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthracensulfosäure und seinem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrol gemacht hat, so ergibt sich, dass keine der von Lincke dargestellten mit unseren entsprechenden Verbindungen identisch sein kann. Da es nun einerseits theoretisch sehr unwahrscheinlich ist, dass mehr als zwei isomere Anthrole existiren <sup>2)</sup>, und andererseits der Eine von uns, auch bei häufig wiederholten Versuchen, Lincke's Verbindungen nicht wieder auffinden konnte, so würden wir es für sehr wünschenswerth halten, dass Hr. Lincke seine Angaben selbst vervollständigte oder seine Versuche wiederholte.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

### 158. A. Koch: Ueber die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die eigenthümliche und höchst interessante Farbstoffbildung, welche Ch. Lauth <sup>3)</sup> vor einigen Jahren bei der successiven Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf  $\beta$ -Phenylendiamin und andere aromatische Amine beobachtete, ist bisher noch nicht Gegenstand einer eingehenderen chemischen Untersuchung gewesen, und selbst über die Zusammensetzung der einzelnen Glieder dieser Farbstoffgruppe ist noch nichts bekannt. Trotzdem hat die Farbstofftechnik bereits einige der hierher gehörigen Verbindungen praktisch verwerthet.

In einem Patent <sup>4)</sup> der badischen Anilin- und Sodafabrik zeigte Caro, dass das im Grossen leicht zu beschaffende Dimethylphenylendiamin (aus Nitrosodimethylanilin) einen sehr geeigneten Ausgangspunkt für die praktische Darstellung dieser Farbstoffe darbietet.

Zur näheren Untersuchung der Reaction wurde ich durch eine Privatmittheilung des Hrn. Prof. Liebermann angeregt, welcher schon vor längerer Zeit beobachtet hatte, dass schwefelwasserstoffhaltige Lösungen von salzsaurem Amidothymol mit Eisenchlorid einen violetten Farbstoff geben, während schwefelwasserstofffreie Lösungen unter diesen Umständen Thymochinon liefern.

Da sich das Produkt aus Amidothymol indessen später für die Verfolgung des Gegenstandes als unzweckmässig erwies, so veranlasste er mich zur Untersuchung der aus Dimethylphenylendiamin entstehenden Substanzen.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 11, 225.

<sup>2)</sup> Abgesehen von dem anders constituirten Anthranol, welches früher von mir und Topf beschrieben worden ist. L.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 82, 1441.

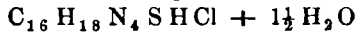
<sup>4)</sup> Deutsch. Patent, No. 1886. 15./12. 77.

Das Ausgangsmaterial stellte ich mir in der bekannten Weise aus Dimethylanilin -dar, und verfuhr zur Erzielung des Farbstoffes nach der von der badischen Anilin- und Sodafabrik in ihrem Patente gegebenen Vorschrift, indem ich jedoch gesonderte Versuche mit variirenden Mengen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid anstellte.

Nach der Patentvorschrift arbeitend, erhielt ich den dort beschriebenen, blauen, mit Chlorzink fällbaren Farbstoff, während kleine Mengen eines in Lösung rothen Farbstoffs in der abfiltrirten Flüssigkeit blieben. Der letztere Farbstoff konnte als Hauptprodukt bei Anwendung grösserer Mengen Schwefelwasserstoffwassers und concentrirter Eisenchloridlösung gewonnen werden.

Der blaue Farbstoff wird durch Fällen mit Chlorzink, Wiederauflösen des abfiltrirten Niederschlages in Wasser und erneute Fällung mit Chlorzink gereinigt. Die wässrige Lösung des zinkhaltigen Niederschlages ergiebt beim Eindampfen kupferglänzende Krystalle, die indess keine homogene Verbindung, sondern ein Gemenge des salzsauren Salzes und der Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffes in verschiedenen Verhältnissen sind.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieser Krystalle (20 g p. Lit.) mit etwa 40 cc. concentrirter Salzsäure, so beginnt nach längerer Zeit eine Ausscheidung kleiner, dunkelblauer Blättchen, die auf der schmalen Seite intensiven Metallglanz besitzen. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel  $C_{16}H_{19}N_4ClS$ . Zugleich zeigte sich, dass die Verbindung mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt. Das eine Mal wurden  $1\frac{1}{2}$ , das andere Mal unter scheinbar gleichen Bedingungen 4 Mol.  $H_2O$  erhalten; dasselbe entweicht bei  $110^0$  vollständig, ohne dass die Verbindung sonst Zersetzung erleidet.



|        | Berechnet | Gefunden |
|--------|-----------|----------|
| C      | 52.67     | 52.28    |
| H      | 6.05      | 7.18     |
| Cl     | 9.74      | 9.61     |
| S      | 8.78      | 8.55     |
| $H_2O$ | 7.41      | 7.33.    |



|        | Berechnet | Gefunden |
|--------|-----------|----------|
| $H_2O$ | 17.71     | 17.70    |
| N      | 13.78     | 13.05.   |

Nach dem Trocknen bei  $110^0$ :  $C_{16}H_{18}N_4SHCl$

|    | Berechnet | Gefunden |       |
|----|-----------|----------|-------|
| C  | 57.40     | 58.11    | 57.97 |
| H  | 5.68      | 5.85     | 5.60  |
| N  | 16.74     | —        | —     |
| Cl | 10.61     | 10.60    | —     |
| S  | 9.57      | 9.39     | —     |

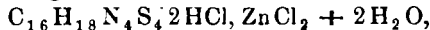
Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen, während schwache Oxydationsmittel die ursprüngliche Farbe wiederherstellen. Durch Zinkchlorid, Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid werden Farbstoffniederschläge erzeugt, welche durch viel Wasser wieder gelöst werden. Kali und Natronlauge bewirken voluminöse, dunkelblaue Niederschläge, während auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung keine Fällung entsteht.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt der Farbstoff bei der Destillation mit Kali. Hierbei geht er bei ziemlich hoher Temperatur mit den entweichenden Wasserdämpfen und in diesen gelöst als schwach gelb gefärbte Substanz über, die noch im Kühlrohr bei der Berührung mit Luft in die blaue Lösung der freien Base zurückverwandelt wird.

Eine wässrige ammoniakalische Lösung des blauen Farbstoffs, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird ebenfalls unter Abscheidung eines gelblichen, flockigen Körpers entfärbt. Derselbe geht beim Liegen an der Luft allmählig wieder in eine chlor- und zinkfreie Verbindung (die freie Base) über, die aus heissem Wasser umkrystallisirt in grünen, metallglänzenden Nadeln erhalten wird.

Um den neben den blauen Farbstoff entstehenden, rothen zu gewinnen, wurde etwa das 3—4fache der in der Patentvorschrift angegebenen Menge Schwefelwasserstoffwassers genommen und mit Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden des Geruchs versetzt. Nach Abscheidung des blauen Farbstoffes durch Zinkchloridlösung wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis beim Erkalten feste Ausscheidungen stattfanden. Es krystallisirte dann der Farbstoff in kleinen, grünen, metallglänzenden Blättchen oder moosartigen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus beissem Wasser erhält man dann den Farbstoff rein in schönen, bronzeglänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



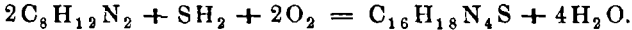
das Krystallwasser entweicht langsam schon vollständig im Exsiccator.

|  | Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|----------|
| $2\text{H}_2\text{O}$  | 5.65      | 5.36.    |
| Wasserfreie Verbindung: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 2\text{HClZnCl}_2$ . |           |          |
|  | Berechnet | Gefunden |
| C  | 31.94     | 31.86    |
| H  | 3.33      | 3.51     |
| N  | 9.31      | 9.34     |
| S  | 21.29     | 21.28    |
| Cl   | 23.28     | 23.31    |
| Zn   | 10.85     | 11.22.   |

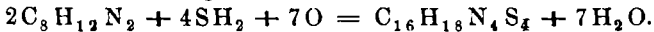
Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Alkalien wird ihre Lösung entfärbt, Salzsäure stellt dann die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksilberchlorid fällt aus der rothen Lösung eine Doppelverbindung in schönen, dunkeln Nadeln aus. Wolle färbt der rothe Farbstoff nicht an.

Die beschriebenen Verbindungen bilden sich nach folgenden Gleichungen:

Die blaue Verbindung:



Die rothe Verbindung:



Betreffs der Constitution dieser Verbindungen scheint Lauth anzunehmen, dass sie Thioaniline seien, in denen demnach der Schwefel die Bindung zweier Phenylreste übernehmen würde. Dies ist jedoch keineswegs sicher, ja für die rothe Verbindung mit 4 At. Schwefel sehr unwahrscheinlich. Es ist wohl möglich, dass hier ähnliche Verbindungen vorliegen, wie sie Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> neuerdings bei der Behandlung chlorirter Nitroverbindungen mit Schwefelalkalien erhalten haben und dass diese Farbstoffe die Schwefelanaloga sauerstoffhaltiger Gruppen, z. B. der Azoxy- oder der Nitrogruppe enthalten, worüber die weitere Untersuchung entscheiden muss.

Auch das Methylenblau des Handels gedenke ich später in diese Untersuchung mit hineinzuziehen.

Berlin, Org. Labor. d. kgl. technischen Hochschule.

### 159. A. Lange: Ueber Diphenylsulfohydantoin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Von alkylirten Sulfohydantoinen sind bis jetzt nur die von Paul Meyer<sup>2)</sup> kurz beschriebenen Monophenyl- und Monotolylsulfohydantoine bekannt. Eine Vermehrung des Materials dieser Gruppe, namentlich der phenylirten Verbindungen, schien deshalb wünschenswerth, weil man hoffen durfte, hier zu schönen und beständigen Derivaten zu gelangen, welche neuen Aufschluss über manche Zersetzungsprodukte auch des Sulfohydantoin selbst geben könnten.

Volhard<sup>3)</sup>, Maly<sup>4)</sup>, Nencki<sup>5)</sup> und Mulder<sup>6)</sup> stellten das salzsaure Salz des Sulfohydantoin durch Einwirkung von Monochlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2056.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1965.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 1874, 98.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

<sup>5)</sup> Diese Berichte VI, 599.

<sup>6)</sup> Ebendas. VIII, 1264.