

dargestellt werden. Beim Eindampfen mit concentrirter Kalilauge zersetzte sich diese vollständig unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure. Wie schon früher bemerkt, entsteht die Krokonsäure ausserdem beim Kochen des Trichinoyls mit Wasser und Eindampfen der entstandenen Lösung mit Alkali, sie ist jedoch nicht, wie wir anfangs glaubten, das directe Zersetzungsproduct des Trichinoyls. Letzteres wird vielmehr zum Theil zu Kohlensäure verbrannt, zum andern Theil zu Dioxydichinoyl reducirt, welches sich durch die prachtvoll rothe Fällung mit Chlorbaryum erkennen lässt.

Die Krokonsäure wird erst aus dem Dioxydichinoyl bei der Behandlung mit Alkali gebildet.

Bei allen erwähnten Bildungsweisen lässt die Ausbeute viel zu wünschen übrig, und die Krokonsäure gehört deshalb noch immer zu den schwierig in grösserer Menge zu beschaffenden Körpern.

Die Darstellung des für eine eingehende Untersuchung der Krokonsäure nöthigen Ausgangsmaterials, der Nitranilsäure, ist in der gegenwärtigen warmen Jahreszeit mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, dass wir diesen Theil unserer Arbeit auf das nächste Wintersemester verschoben haben.

Basel, Universitätslaboratorium.

365. Nahemi Fraenkel: Ueber einige Derivate des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angesichts des grossen Interesses, welches das Thiodiphenylamin als Muttersubstanz des Methylenblau's und anderer Farbstoffe beansprucht, erschien eine genauere Untersuchung desselben zu seiner weiteren Charakterisirung erwünscht. Ueber einige Resultate einer aus diesem Grunde und auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Bernthsen unternommene Untersuchung hat Letzterer bereits kurz berichtet (A. Bernthsen und N. Fraenkel über Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid, diese Berichte XVII, 2857); sie zeigen, dass das Thiodiphenylamin bereits durch die Einführung einer Amidgruppe zur Leucobase eines, wenn auch nicht schönen Farbstoffes wird. Ueber einige weitere, seitdem erhaltene Resultate erlaube ich mir heute folgende Mittheilungen.

Das Thiodiphenylamin, $\text{NH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{S}$, nach der von A. Bernthsen¹⁾ gegebenen Vorschrift aus Diphenylamin und Schwefel dargestellt, ist eine ganz neutrale Verbindung und verbindet sich auch in ätherischer Lösung nicht mit Salzsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es theilweise in Diphenylamin zurückverwandelt. Durch Erhitzen mit Chlorzink wird es gleichfalls entschwefelt, sodass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzoëssäure Phenylacridin entsteht. — Das bei der Darstellung des Thiodiphenylamins auftretende, intensiv riechende Oel hat als Phenylsulfhydrat charakterisirt werden können.

Der Imidwasserstoff des Thiodiphenylamins ist, wie schon A. Bernthsen mitgetheilt hat, durch Alkohol- und Säureradicale (Methyl, Aethyl, Acetyl) ersetzbar. Auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäther und Chlorkohlenoxyd auf Thiodiphenylamin entstehen wohl charakterisirte Verbindungen.

Benzoylthiodiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{--- CO --- N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{S}$.

Je 5 g Thiodiphenylamin wurden mit der äquivalenten Menge (3.8 g) Benzoylchlorid und einem dem letzteren gleichen Volumen Lignoïn verdünnt und im geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim nachherigen Oeffnen des Rohres entwich Salzsäure. Die dunkelgraue, krystallinische Reactionsmasse wurde abgepresst und mit Lignoïn gewaschen, alsdann mehrfach aus kochendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose oder schwach gelblich gefärbte, seideglänzende Blättchen, welche die gesuchte Benzoylverbindung vorstellen, wie die Analyse zeigt:

I. 0.1552 g bei 100° getrocknet, im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0.4304 g Kohlensäure und 0.0681 g Wasser.

II. 0.3931 g gaben (im offenen Rohr) 1.0796 g Kohlensäure und 0.1576 g Wasser.

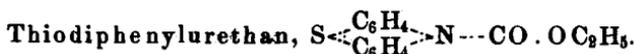
	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NSO}$	Gefunden	
C	75.24	75.63	74.90 pCt.
H	4.29	4.87	4.45 »

Das Benzoylthiodiphenylamin ist sehr leicht in kaltem Chloroform und heissem Eisessig, leicht auch in heissem Benzol, Lignoïn und kaltem Aether, ziemlich schwer dagegen in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Aus Alkohol schießt es in Blättchen, aus Eisessig, Benzol und Lignoïn in flachen Nadeln an. Es schmilzt bei 170.5° nach vorheriger Bräunung von 167° an. Bei höherem Erhitzen entwickelt es Schwefelwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2899 ff.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält das Benzoyl- sich wie das Acetylderivat, es tritt sogleich Nitrirung ein, und das gebildete Product zeigt, mit Zinnchlorür und dann Eisenchlorid behandelt, die prächtige Färbung des Lauth'schen Violett. Die Benzoylgruppe wird dabei, nicht schon beim Nitriren, abgespalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzoylthiodiphenylamin in der Kälte mit gelbbrauner, beim Erhitzen violett werdender Farbe.



Je 5 g Thiodiphenylamin wurden mit je 3 g (etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge) Chlorkohlensäureäther unter Zusatz eines gleichen Volumens Aethyläther auf 100°, dann, da die Reaction noch unvollendet war, auf 120° 8 Stunden lang erhitzt. Der Rohrinhalt stellte eine dunkelgrüne Flüssigkeit dar, welche beim Oeffnen des Rohrs (wobei reichlich Salzsäure entwich) und Ausgiessen zu einem hellen, krystallinischen Brei von sternförmig gruppirten Blättchen erstarrte. Sie wurde abgesogen und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in seidglänzenden, weissen Blättchen, welche bei 109—110° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen und beim Erhitzen im Reagensröhrchen unzersetzt destilliren.

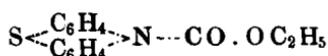
Dieselben sind in Alkohol leicht, in Aether sehr leicht, in Eisessig, Benzol sowie Ligroin ebenfalls sehr leicht, in Chloroform ungewein leicht löslich. Das bei 80° getrocknete Product gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.2669 g gaben 0.6508 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser (geschlossenes Rohr).

II. 0.3490 g nitriert und mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen gaben 0.2928 g BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ NSO ₂	Gefunden	
C	66.42	66.46	— pCt.
H	4.79	4.98	— „
S	11.80	—	11.52 „

Es liegt also das erwartete »Thiodiphenylurethan«,



vor.

Als Urethan ist es durch kochendes alkoholisches Kali verseifbar unter Rückbildung von Thiodiphenylamin; von rauchender Salzsäure wird es bei höherer Temperatur in zugeschmolzenem Rohr in eine

schwarze, amorphe, in Aether unlösliche, chlorhaltige Masse verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne nennenswerthe Färbung (eine Spur auftretender Rosafärbung wird wohl auf eine minimale Menge durch Verseifung entstehenden Thiodiphenylamins zurückzuführen sein); beim Erhitzen hingegen tritt die intensive Farbreaction des Thiodiphenylamins mit concentrirter Schwefelsäure ein. In kalte, rauchende Salpetersäure vorsichtig eingetragen, wird Thiodiphenylurethan nicht nitriert, wie es sich denn auch darin ohne Rothfärbung löst und durch Wasserzusatz farblos gefällt wird; beim kurzen Erhitzen mit der Säure hingegen tritt Nitrirung ein, was daran zu erkennen ist, dass die rothgewordene Lösung durch Wasser nunmehr gelb gefällt wird und der Niederschlag beim Behandeln mit Zinnchlorür und dann Eisenchlorid die schöne Thiodiphenylaminfarbreaction giebt. Wahrscheinlich wird dabei die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ abgespalten.



Thiodiphenylamin (8 g) wurde mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd (4 g einer 16 procentigen Lösung in Toluol¹⁾) im zugeschmolzenen Rohr auf 100° acht Stunden lang erhitzt. Der deutlich krystallinische, dunkelgraue Röhreninhalt wurde durch Absaugen von der stark gefärbten Toluollauge befreit und dann drei Mal aus kochendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose, dicke, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Prismen erhalten, welche bei 167.5°, zu einer (grünen) Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0.1578 g gaben (geschlossenes Rohr) 0.3479 g Kohlensäure und 0.0524 g Wasser.

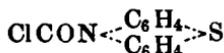
II. 0.1479 g gaben (desgl.) 0.3258 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.

III. 0.3956 g, mit Kalk geglüht, gaben 0.2119 g Chlorsilber, = 0.0524 g Chlor.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NSOCl}$	I.	II.	III.
C	59.65	60.12	60.07	— pCt.
H	3.05	3.68	3.50	— »
Cl	13.57	—	—	13.25 »

¹⁾ Diese Chlorkohlenoxydtoluollösung war bezogen worden von der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen a. Rh.

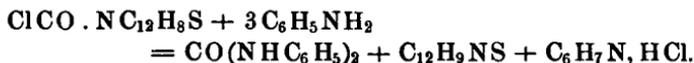
Es hat daher das Chlorkohlenoxyd ein Chloratom gegen einen Thiodiphenylaminrest ausgetauscht, sodass die vorliegende Substanz ein Carbaminchlorid, das Thiodiphenylcarbaminchlorid,



vorstellt¹⁾.

Die Verbindung ist sehr leicht in kaltem Chloroform, auch in heissem Eisessig, leicht in Ligroïn, schwerer in heissem Benzol und Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol, Alkohol und Aether löslich. Sie wird nicht durch kalte, rauchende Salpetersäure, und auch durch ein Gemisch von dieser und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur spurenweise angegriffen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich sehr schwer und ohne nennenswerthe Färbung, beim Erhitzen tritt — offenbar unter Verseifung — die grünbraune, dann violette Färbung ein, welche Thiodiphenylamin unter gleichen Verhältnissen zeigt.

Das Thiodiphenylcarbaminchlorid schliesst sich in seinen Eigenschaften völlig an die schon bekannten Carbaminchloride, z. B. das Diphenylcarbaminchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{COCl}$ (das Diphenylharnstoffchlorid Michlers²⁾) an. Wie letzteres beim Erhitzen mit Anilin auf 150° Carbanilid und Diphenylamin bildet, so wird auch beim Erhitzen des Thiodiphenylcarbaminchlorids mit Anilin auf 180° das Thiodiphenylamin durch das letztere ausgetrieben und unter gleichzeitigem Austausch des Chlors gegen den Rest NHC_6H_5 Carbanilid gebildet:



Das Carbanilid ist in Alkohol schwerer als Thiodiphenylamin löslich und durch mehrfaches Umkrystallisiren daher rein zu erhalten (lange Nadeln, gab bei der Verseifung Anilin, das noch besonders nachgewiesen wurde), während man das Thiophenylamin aus der Mutterlauge wohl am leichtesten nach Verseifung des beigemengten Carbanilids u. s. w. erhält. Es wurde gleichfalls besonders nachgewiesen.

Beim Erhitzen des Diphenylcarbaminchlorids mit Diphenylamin auf 200—220° resultirt Tetraphenylharnstoff. Durch vollkommen analoge Reaction entsteht der

¹⁾ Die hier benutzte Nomenclatur ist conform den vor einiger Zeit in Liebig's Annalen von A. Bernthsen dargelegten Principien zur Benennung der näheren Kohlensäurederivate. Früher waren die betr. Verbindungen als Harnstoffchloride bezeichnet worden.

²⁾ Diese Berichte IX, 711.

Dithiotetraphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{N C}_{12} \text{H}_8 \text{S} \\ \text{N C}_{12} \text{H}_8 \text{S} \end{matrix}$.

Gleiche molekulare Mengen von Thiodiphenylcarbaminchlorid (10 g) und Thiodiphenylamin (8 g), mit (12 g) Benzol verdünnt, wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich unter Druck Salzsäure; die graugelbe, krystallinische Reaktionsmasse, von durchtränkender, dunkler Lauge durch Absaugen befreit, wurde mehrfach mit geringen Mengen siedenden Alkohols ausgezogen, um etwaiges unverändertes Thiodiphenylamin zu entfernen, alsdann aus heissem Benzol, schliesslich aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. So resultirten schöne, flache, farblose Blättchen von schwach gelblichem Stich, dem Thiodiphenylamin im Aussehen nicht unähnlich, aber davon verschieden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 223 bis 225°. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_{25} \text{H}_{16} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{O}$.

0.2497 g, bei 100° getrocknet, gaben (im offenen Rohr) 0.6456 g Kohlensäure und 0.0877 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	70.75	70.51 pCt.
H	3.77	3.92 »

Es liegt somit der gesuchte Harnstoff des Thiodiphenylamins vor, welcher nach der Gleichung:



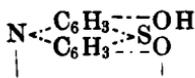
entstanden ist.

Dieser Dithiotetraphenylharnstoff ist sehr leicht in Chloroform, nur mässig leicht in heissem Benzol oder Eisessig oder Ligroin, in siedendem Alkohol nur sehr schwer, weit schwerer als Thiodiphenylamin, und auch in Aether sehr wenig löslich. Aus Benzol scheidet er sich meist in krystallinischen Warzen, aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, aus Eisessig, wie erwähnt, in Blättchen ab. Diese sind von Thiodiphenylamin (abgesehen von Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung) leicht dadurch zu unterscheiden, dass ihre alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt wird, und dass sie von rauchender Salpetersäure beim Erhitzen zwar gelöst, aber unverändert durch Wasser wieder gefällt werden.

Die Widerstandsfähigkeit der letzt beschriebenen Verbindungen gegen nitrirende Einflüsse contrastirt ungemein mit der energischen nitrirenden Einwirkung selbst verdünnter Salpetersäure auf Thiodiphenylamin und mit der vergleichsweise auch noch leichten Nitirbarkeit der Methyl-, Aethyl-, Acetyl- und Benzoylverbindung.

Auch das Verhalten des Thiodiphenylamins gegen concentrirte Schwefelsäure habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bernthsen

eingehend untersucht. Es hat sich dabei das interessante Resultat ergeben, dass das Thiodiphenylamin bei obiger Reaction sich zum Theil in einen phenolartigen Farbstoff, das Thionol, $C_{12}H_7NSO_2$, von der Constitution:



überführen lässt¹⁾.

366. Ad. Claus und H. Kohlstock: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Amarinsilber, $C_{21}H_{17}N_2Ag$, ist vor etwa 2 Jahren von Claus und Elbs²⁾ zuerst dargestellt worden, und zwar durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Amarin und Silbersalpeter mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak. Diese Methode giebt bei der Darstellung kleiner Mengen Amarinsilber gute Resultate, eignet sich aber nicht für die Gewinnung grösserer Mengen, da es im letzteren Fall nicht zu vermeiden ist, dass sich auch ein Additionsproduct von Amarin mit Silbernitrat in wechselnden Mengen je nach Umständen bildet, das allerdings in Alkohol löslich ist, sich jedoch nicht gut entfernen lässt, ohne dass ein Theil des Amarinsilbers in Folge der wiederholten Behandlung mit heissem Alkohol zersetzt wird.

Das Diamarinsilbernitrat, $(C_{21}H_{17}N_2)_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$, erhält man in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen durch genügend langes Stehenlassen (3—4 Wochen) einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Amarin und salpetersaurem Silber. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Aether, lost sich dagegen in Alkohol, ebenso wie in Chloroform, auf und wird durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in wärzenförmigen, aus feinen Nadeln gebildeten Gruppen erhalten. Bei längerem Aufbewahren werden die Krystalle

¹⁾ In einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen werde ich über diese Untersuchung eingehender berichten.

A. Bernthsen.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1272.