

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}N_2HJ$
C	59.9	60.2 pCt.
H	4.5	4.3 »
N	6.37	6.4 »

Erhitzt man mit rauchender Jodwasserstoffsäure das Rosindulin auf  $200^{\circ}$ , so entsteht massenhaft jodwasserstoffsäures Anilin und ausserdem eine neutrale Substanz, die sich als stickstofffrei erwies, schwachen Naphthalingeruch besitzt und wie es scheint ein Gemenge von Dihydro- und Tetrahydronaphtalin ist.

Wir hoffen aus dem Studium des Rosindulins, welches so leicht rein darzustellen ist und dessen Derivate durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, wichtige Anhaltspunkte für die Constitution der Induline zu gewinnen. Bemerken wollen wir noch, dass Nitroso- $\alpha$ -äthyl-naphtylamin in derselben Weise mit Ortho- und Paratoluidin reagirt, ferner dass der Nitrosokörper mit  $\beta$ -Naphtylamin eine prächtige, in braungelben Blättchen krystallisirende Verbindung giebt, die wir demnächst untersuchen werden.

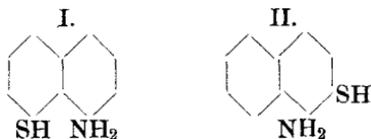
Bei der Ausführung dieser Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Eduard Kock.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

#### 484. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. III.<sup>1)</sup>

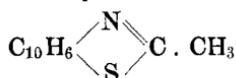
(Eingegangen am 11. August.)

Die Oxydation von  $\alpha$ -Thionaphtaliden hatte mich zur Darstellung einer Reihe von Abkömmlingen eines  $\alpha$ -Amidonaphtylmercaptans geführt, welche ich in meiner letzten Mittheilung über die orthoamidirten aromatischen Mercaptane eingehender beschrieben habe. Es war damals unentschieden gelassen, ob das diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidonaphtylmercaptan der Peri-Reihe oder der Ortho-Reihe zuzuzählen sei. Zwischen den diesen beiden Möglichkeiten entsprechenden Formeln:



<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte XIX, 1067; XX, 1895.

suchte ich zunächst durch die Oxydation der Aethenylverbindung



zu entscheiden.

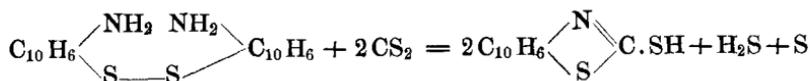
Gegen Permanganat in alkalischer Lösung ist das Aethenylamidonaphtylmercaptan selbst in der Siedehitze ausserordentlich beständig; die Oxydation wurde daher in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Beim portionenweisen Zugeben einer lauwarmen 5 procentigen Permanganatlösung verläuft die Reaction sehr lebhaft und vollendet sich ohne äussere Wärmezufuhr. Der von den Manganoxiden filtrirten Lösung wurde die entstandene Säure durch Aether entzogen und durch das Bleisalz gereinigt. Sie erwies sich als Phtalsäure durch die Krystallform, das Verhalten bei der Sublimation, die Schmelzpunkte des Hydrats und Anhydrids.

Die Bildung von Phtalsäure spricht für die Stellung beider Substituenten in einem Benzolkern (Formel II); als entscheidender Beweis derselben darf sie indess in diesem Falle nicht betrachtet werden. Aus der Aethenylverbindung eines Peri-Amidonaphtylmercaptans (Formel I) konnte eventuell durch Oxydation Sulfoptalsäure entstehen, welche nach Loew<sup>1)</sup> schon durch Kochen mit Wasser theilweise in Schwefelsäure und Phtalsäure gespalten wird. Einen strengeren Nachweis hoffte ich in der Weise führen zu können, dass aus dem Orthonitro- $\beta$ -Naphtylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{NH}_2 (\beta) \\ \text{NO}_2 (\alpha) \end{array}$ , durch Einführung der Sulhydroxylgruppe an Stelle der Amidgruppe und Reduction der Nitrogruppe zum Vergleich ein Amidonaphtylmercaptan dargestellt wurde, dem sicher die Formel II zukommen musste; leider sind alle Versuche in dieser Richtung erfolglos geblieben.

In der citirten Mittheilung beschrieb ich ein Oxydationsproduct des Amidonaphtylmercaptans und zog für dasselbe neben der Constitution eines Diamidodinaphtyldisulfür,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ ,

diejenige eines Thionaphtochinonimids,  $\text{C}_8\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{C} = \text{NH} \\ \text{C} = \text{S} \end{array}$

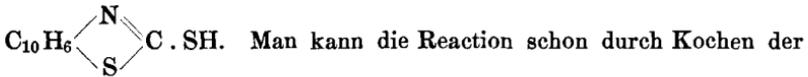
in Betracht. Die Untersuchung der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf diese Verbindung hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden; dieselbe verläuft ganz ebenso, wie die entsprechende Reaction beim Diamidodiphenyldisulfür<sup>2)</sup>, und führt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Loew, Ann. 143, 257.

<sup>2)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte XX, 1792.

zur Bildung eines Thiocarbamidonaphtylmercaptans:

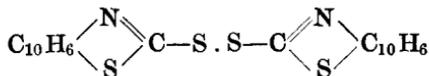


alkoholischen Lösung des Disulfürs mit Schwefelkohlenstoff im offenen Gefäss ausführen, doch vollzieht sie sich dann sehr langsam; es ist daher zweckmässiger, in geschlossenen Röhren auf 110—130° zu erhitzen. Nach 3—4 Stunden ist die Einwirkung beendet; man verjagt den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und versetzt mit verdünnter Sodalösung, um die Anhydro-Verbindung von dem gleichzeitig entstandenen Schwefel zu trennen. Aus der filtrirten Sodalösung wird dieselbe mit Säure ausgefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält sie in kleinen, farblosen Nadelchen, welche oberhalb 220° schmelzen.

Die Analyse ergab:

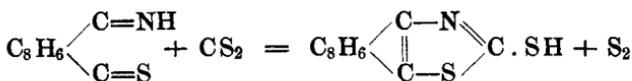
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NS}_2$	Gefunden
N	6.43	6.47 pCt.
S	29.52	29.62 „

Wie aus der Reinigungsmethode ersichtlich ist, besitzt die Substanz eine ausgeprägte Säurenatur, welche sie sogar befähigt, kohlen-saure Salze zu zersetzen. Ich habe mich davon überzeugt, dass die entsprechende Verbindung der Benzolreihe — das von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschriebene Thiocarbamidophenylmercaptan — das gleiche Verhalten zeigt. Auch Oxydationsmittel wirken auf beide Verbindungen in analoger Weise. Versetzt man die alkalische Lösung des Thiocarbamidonaphtylmercaptans mit Kaliumferricyanid, so entsteht sofort ein Niederschlag, welcher aus Benzol in hübschen Nadeln krystallisirt; derselbe stellt offenbar das Disulfür:



dar.

Die Bildung der eben besprochenen Verbindung aus einem Thionaphtochinonimid wäre nach Allem, was wir über das Verhalten von Imidverbindungen zu Schwefelkohlenstoff wissen, an sich höchst unwahrscheinlich; träte sie doch ein, so müsste sie, wie die Gleichung:

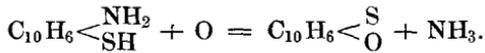


zeigt, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff verlaufen. Da indess bei obiger Reaction reichliche Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet wird, so ist dem Oxydationsproduct des Amidonaphtyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1789.

mercaptans zweifellos die Constitution eines Disulfürs,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ , zuzuschreiben.

Durch Reduction dieses Disulfürs kann man sich nun leicht eine reine alkalische Lösung des Amidonaphtylmercaptans bereiten; verreibt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Zinnchlorür und erwärmt kurze Zeit gelinde mit concentrirter Salzsäure, so geseht das Ganze zu einem weissen Krystallbrei; beim Verdünnen mit Wasser bleibt das Amidonaphtylmercaptan in Form einer schwer löslichen Zinndoppelverbindung zurück; dieselbe wird rasch abgesaugt und mit kalter Soda-lösung zersetzt, welche letztere das Zinnoxid ungelöst lässt und das Amidomercaptan in Lösung bringt. Mit dieser Lösung wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um — analog der Bildung des  $\beta$ -Naphtochinons aus Amidonaphtol — durch Oxydation zu einem Thionaphtochinon zu gelangen:



Doch wurde dieses Ziel nicht erreicht; während Wasserstoffsperoxyd einfach das Disulfür regenerirte, gaben Kaliumferricyanid und Kaliumbichromat amorphe dunkelgefärbte Niederschläge, welche in allen Lösungsmitteln kaum löslich waren und zu näherer Untersuchung nicht einluden.

Die Bildung von Anhydroverbindungen der Amidomercaptane durch Oxydation von Thioamiden hat Hr. A. Süllwald auf meine Veranlassung noch in der  $\beta$ -Reihe des Naphtalins verfolgt.

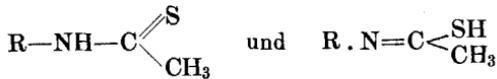
Als Ausgangsproduct diente das  $\beta$ -Thioacetnaphtalid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CSNH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , welches durch Zusammenschmelzen von 5 Theilen  $\beta$ -Acetnaphtalid mit 3 Theilen Phosphorpentasulfid (in kleinen Portionen) leicht erhalten wird. Der gepulverten Schmelze wird es durch Natronlauge entzogen, aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Man erhält 40 bis 50 pCt. vom angewendeten Acetnaphtalid.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.93	15.89 pCt.

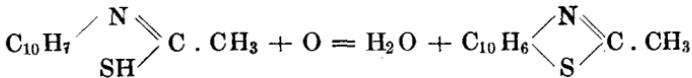
Das  $\beta$ -Thioacetnaphtalid krystallisirt bei raschem Erkalten seiner alkoholischen Lösung in Nadeln; lässt man dieselben einige Zeit in der Mutterlauge, so gehen sie vollständig in derbe tafelförmige Krystalle über. Die Verbindung tritt demnach in zwei Modificationen auf; beide zeigen denselben Schmelzpunkt:  $145-146^\circ$ . Diese an sich nicht ungewöhnliche Erscheinung verdient, wenn sie sich an solchen Verbindungen zeigt, die auch im chemischen Verhalten eine Doppelnatur aufweisen, nach den interessanten Untersuchungen von Hantzsch und

Hermann<sup>1)</sup> einige Beachtung. Man ist versucht, in den krystallographisch verschiedenen Formen die beiden desmotropen<sup>2)</sup> Formen der Thioamide:



zu erblicken. Die Erscheinung soll näher verfolgt werden, um eventuell experimentelle Anhaltspunkte für diese Vermuthung zu gewinnen.

Die Oxydation des  $\beta$ -Thioacetnaphthalids zu Aethenylamidonaphthylmercaptan:



verlief, in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid unter den in analogen Fällen erprobten Bedingungen ausgeführt, völlig quantitativ. Das Oxydationsproduct schied sich sofort krystallinisch aus und wurde aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 81<sup>o</sup> erhalten.

Die folgenden analytischen Zahlen bestätigen die erwartete Zusammensetzung: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS.

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	16.32 pCt.
N	7.04	7.17 »

<sup>1)</sup> Hantzsch und Hermann, diese Berichte XX, 2801; diese Berichte XXI, 1754.

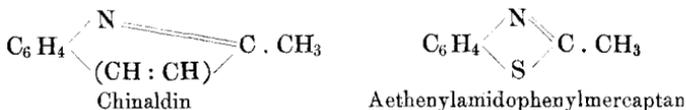
<sup>2)</sup> Anmerkung: Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit kurz auf die Gründe zurückzukommen, welche mich bestimmten an Stelle des Laarschen Ausdrucks »Tautomerie« die seither mehrfach gebrauchte Bezeichnung »Desmotropie« vorzuschlagen (vergl. V. Meyer, diese Berichte XX, 1732). Das Wort Tautomerie gründet sich auf die, wie ich glaube, von den meisten Chemikern nicht getheilte Ansicht Laar's, dass die Moleküle solcher Verbindungen, deren chemisches Verhalten auf zwei durch den Bindungsort eines Wasserstoffatoms unterschiedene Structurformeln deutet, eine bestimmte Constitution überhaupt nicht annehmen, sondern sich dauernd in einem schwingungsartigen Umwandlungsprocess befinden. Die Mehrzahl der Chemiker wird die hierher gehörigen Beobachtungen dagegen in der Weise deuten, dass den uns bekannten Erscheinungsformen solcher Verbindungen wohl eine bestimmte Atomgruppierung entspricht, welche aber bei gewissen Reactionen durch einen von dem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms begleiteten Bindungswechsel in eine isomere Atomgruppierung übergeht. Die Erscheinung wird demnach als Folge einer Veränderlichkeit in der Bindungsweise einzelner Atome aufgefasst, was durch die Bezeichnung Desmotropie (abgeleitet von  $\delta\sigma\mu\acute{o}\varsigma$  = Band, Bindung und  $\tau\rho\acute{\epsilon}\pi\epsilon\upsilon\omega$  = verändern) wiedergegeben werden soll.

Die Verbindung besitzt einen schwach aromatischen Geruch und destillirt unzersetzt; sie ist eine Base, welche sich auch in verdünnten Säuren auflöst; ihr Platindoppelchlorid scheidet sich als gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab. — Durch Erhitzen mit starkem alkoholischem Kali auf  $200^{\circ}$  tritt Spaltung in Essigsäure und ein Amidonaphtylmercaptan ein, dessen Disulfür aus der alkalischen Lösung durch Luftoxydation in gelben Flocken gefällt wird.

Es ist in letzter Zeit mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die Anhydroverbindungen der Amidomercaptane ihrer Constitution nach zum Chinolin resp. seinen Homologen in derselben Beziehung stehen, wie das Thiophen zum Benzol<sup>1)</sup>. Dass diese Beziehungen nicht nur in den Formeln hervortreten, sondern auch in den Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen eine Aehnlichkeit unverkennbar ist, hat A. W. v. Hofmann hervorgehoben. Derselbe Forscher zeigte auch, dass die für die Chinolingrouppe so charakteristische Cyaninreaction sich bei jenen zur »Benzothiazolgruppe« gehörigen Verbindungen gleichfalls hervorrufen lässt.

Eine andere den Pyridin- und Chinolinbasen eigenthümliche Farbstoffbildung, deren Wiederholung in der Thiazolgruppe mir von Interesse schien, haben vor einigen Jahren E. Jacobsen und Reimer<sup>2)</sup> in der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Homologen des Pyridins und Chinolins aufgefunden; unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser entstehen intensiv gelb gefärbte Verbindungen, welche als »Phtalone« bezeichnet werden. Das wichtigste dieser Phtalone, welches auch eine technische Verwendung gefunden hat, ist das aus dem Chinaldin entstehende Chinolingelb.

Dem Chinaldin analog constituirt ist das Aethenylamidophenylmercaptan:



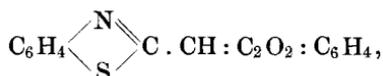
und diese Analogie giebt sich nun auch, wie der gleich zu beschreibende Versuch lehrt, in der Fähigkeit zur Bildung eines dem Chinolingelb

<sup>1)</sup> Vergl. A. W. v. Hofmann, diese Berichte XX, 2262; Hantzsch und Weber, *ibid.* 3118; V. Meyer, die Thiophengruppe, 271—273.

<sup>2)</sup> E. Jacobsen und C. L. Reimer, diese Berichte XVI, 513, 1082, 2602; Traub, *ibid.* 297, 878. E. Jacobsen, D. R.-P. 23188 und 25144.

äusserlich sehr ähnlichen Phtalons kund. Doch sind die beiden einander entsprechenden Verbindungen der Chinolin- und Thiazolgruppe in einem Punkte sehr wesentlich verschieden. Die Farbstoffnatur des Chinophtalons, welches bekanntlich in alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct anfärbt, finden wir bei dem schwefelhaltigen Phtalon, obwohl dasselbe ganz ähnlich gefärbt ist, nicht wieder; das Phtalon der Thiazolgruppe besitzt keine Affinität zur thierischen Faser.

Das Phtalon des Aethenylamidophenylmercaptans,



wird erhalten, wenn man die Aethenylbase mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink etwa 4 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt; die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht, und der pulvrige gelbe Rückstand einige Male aus Eisessig krystallisirt. Das Phtalon schießt in glänzend geben Nadeln an, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen gaben:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NSO}_2$	Gefunden
C	68.77	68.99 pCt.
H	3.23	3.65 »
S	11.49	11.43 »

Die Verbindung schmilzt erst oberhalb 320° und sublimirt dann fast unzersetzt in gelben Flocken; sie ist in Eisessig und Alkohol auch in der Hitze nur spärlich löslich. Um ihr Färbevermögen prüfen zu können, wurde sie daher durch kurzes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade in die Sulfosäure übergeführt; das Natriumsalz derselben krystallisirt in schönen orangefarbenen Nadelchen. Mit einer im Wasserbade erwärmten Lösung dieses Natriumsalzes wurde nun ein Färbeversuch auf Seide gemacht; es trat nicht die geringste Färbung ein, während in einem Parallelversuch mit der Sulfosäure des Chinolingelbs bei denselben Concentrations- und Temperaturverhältnissen und gleicher Einwirkungsdauer lebhaft Färbung erzielt wurde.

Auch aus dem Aethenyl- $\alpha$ -Amidonaphtylmercaptan wurde durch zweistündige Digestion mit 0.8 Theilen Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink bei 190—210° ein Phtalon erhalten, welches noch schwerer löslich als das eben beschriebene ist. Es wurde zur Reinigung zunächst in heissem Amylalkohol gelöst, und das beim Erkalten sich abscheidende braune Pulver aus Nitrobenzol umkrystallisirt. So resultirten kleine gelblichbraune zugespitzte Nadeln, deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

Ber. für $C_{20}H_{11}NSO_2$	Gefunden
S 9.74	10.31 pCt.
N 4.27	4.49 »

Mit starker Salzsäure auf 220—230° erhitzt, zerfällt die Verbindung unter theilweise weiter gehender Zersetzung wieder in Aethenylamidonaphtylmercaptan und Phtalsäure.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

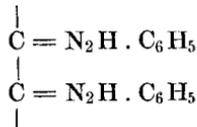
#### 485. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. IV.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Phenylhydrazone der Zuckerarten durch starke Säuren in der Kälte leicht in ihre Componenten zerlegt werden können<sup>1)</sup>, ist die Rückverwandlung der Osazone in Zucker ein ebenso schwieriges wie interessantes Problem. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich dieselben<sup>2)</sup> allerdings in Aminbasen verwandeln, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure in Zucker übergehen. Aber das Verfahren hat bisher nur bei dem Phenylglucosazon befriedigende Resultate geliefert; bei dem  $\alpha$ -Akrosazon führte dasselbe auch noch zum Ziele; aber die Ausbeute an Akrosamin<sup>3)</sup> ist hier schon so schlecht, dass wir darauf verzichten mussten, grössere Mengen von Akrose auf diesem Wege darzustellen.

Bessere Erfolge verspricht folgende Methode: Durch kalte rauchende Salzsäure werden die Osazone aller Zuckerarten mit dunkelrother Farbe gelöst und nach einiger Zeit unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zerlegt. Die Osazongruppe



wird dabei in die Gruppe  $-CO \cdot CO-$  verwandelt. So entsteht aus dem Phenylglucosazon ein Product, welches nach seinen Reactionen die Constitution  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot COH$  besitzt.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XX, 2569 und XXI, 1805.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1920 und XX, 2569.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2573.