

Da wir diese Substanz bei Gelegenheit einer ganz andere Ziele verfolgenden Untersuchung auffanden, haben wir sie nicht näher studirt, und es hatte im vorigen Sommer auf unseren Wunsch Hr. Ney eine Untersuchung derselben begonnen. In Rücksicht auf die Publication v. Pechmann's soll indessen im hiesigen Laboratorium nicht weiter über diese Substanz gearbeitet, vielmehr nur noch das von Hrn. Ney Beobachtete gelegentlich mitgetheilt werden.

Die von uns aufgefundenene Bildung des Körpers unterscheidet sich in einem Punkte wesentlich von der v. Pechmann'schen Bildung von Triazonen: bei der letzteren kann die Reaction einen glatten Verlauf insofern nicht nehmen, als ein Sauerstoffatom übrig bleibt, welches, nach v. Pechmann, einen Theil der Substanz verharzt und daher eine geringe Ausbeute bedingt. Die oben angegebene Gleichung geht indessen glatt auf, und demgemäss treten denn auch bei der trockenen Destillation des Benzildihydrazons die beiden Producte der Reaction in sehr reichlicher Menge auf.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 516. Otto Kym: Ueber Thioderivate des $\beta$ -Dinaphtylamins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von einfach und zweifach Chlorschwefel auf das Dimethyl- und Diäthylanilin sowie auf das Diphenylamin Dithio- und Monothioderivate dieser Körper<sup>1)</sup>. Das so erhaltene Thiodiphenylamin stimmt mit dem Product der directen Schwefelung des Diphenylamins durchaus überein.

Auch das  $\beta$ -Dinaphtylamin verwandelt sich beim Erhitzen mit Schwefel glatt in eine Monothioverbindung<sup>2)</sup>. Dagegen ist das Verhalten des Dinaphtylamins zu einfach und zweifach Chlorschwefel noch nicht ermittelt worden — und ich habe daher, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, einige darauf bezügliche Versuche unternommen.

#### $\beta$ -Dinaphtylamin und einfach Chlorschwefel.

Zu einer Lösung des  $\beta$ -Dinaphtylamins in Benzol wurde die circa gleichmoleculare Menge des Chlorschwefels in ebensolcher Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1570; XX, 1636; XXI, 2057.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2240.

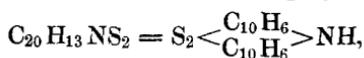
nach und nach gesetzt. Bei der nur geringen Löslichkeit des Amins in kaltem Benzol operirt man zweckmässig bei 30—35°.

Durch den Chlorschwefel trat Bräunung ein und dann schieden sich in grosser Menge braungrüne Flocken aus. Gleichzeitig machte sich freier Chlorwasserstoff bemerkbar. Der abfiltrirte, mit etwas Benzol gewaschene (Filtrat L) und über Paraffin und Aetzkalk getrocknete Niederschlag enthielt auch Chlor, wahrscheinlich in Form eines Chlorwasserstoffsalzes. Er löste sich in kochendem Benzol kaum auf. Dagegen trat nach dem Einleiten von etwas trockenem Ammoniak und bei fortgesetztem Kochen nahezu völlige Lösung ein. Die stark eingedampfte Flüssigkeit setzte reichlich gelbe, körnige, undeutliche Krystalle ab. Eine ähnliche Ausscheidung lieferte auch die weiter eingeeengte Mutterlauge, worauf aber unerquickliche, dunkle Körper folgten. Die körnige Substanz wurde durch anhaltendes Sieden mit Benzol wieder gelöst; sie krystallisirte beim Erkalten als ein Gemisch aus gelben Blättchen und kleinen Nadeln. In Folge der grösseren Reinheit hatte ihre Löslichkeit noch abgenommen. Die Nadelchen liessen sich übrigens durch anhaltendes Kochen mit Benzol ausziehen und wurde der zweite in der Hauptsache rückständige Körper durch Krystallisation aus vielem kochenden Schwefelkohlenstoff rein dargestellt. Er bildet messinggelbe, glänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 205°.

Der obige benzolische Auszug lieferte, eingeengt, rothgelbe, kleine Nadelchen, welche beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in kleine, rothgelbe Stäbchen übergingen. Schmelzpunkt dieser 220°.

Ausbeute an reiner blättriger Substanz beinahe 25 pCt. des angewandten Dinaphtylamins, diejenige an Stäbchen nur ganz gering.

Die Analyse I. der Blättchen, II. der Stäbchen bewies, dass isomere Körper beziehungsweise Dithiodinaphtylamine,



entstanden waren.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	72.51	72.01	72.53 pCt.
Wasserstoff	3.93	4.21	4.10 »
Schwefel	19.33	19.64	19.72 »

Das blättrige Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin wird von Aether, Alkohol und Eisessig auch bei Siedehitze nur spurenweise aufgenommen; in kochendem Benzol löst es sich sehr wenig, etwas besser in Schwefelkohlenstoff.

Versuche mit heissem Cumol ergaben zwar mehr befriedigende Löslichkeit, aber beim Kochen machte sich nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die anfangs spärliche, dann langsam zu-

nehmende und ebenso wieder abnehmende Gasentwicklung hörte im Verlauf von 7—8 Stunden ganz auf. Beim Erkalten der Cumollösung schieden sich feine, schwach gelbgrün gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, welche wie das Thio- $\beta$ -dinaphtylamin von Chr. Ris<sup>1)</sup> constant bei 236° schmolzen und überhaupt nach dem ganzen Habitus nur diese Verbindung sein konnten. Unveränderte Dithioverbindung oder sonst ein anderer Körper neben dem Monothio- $\beta$ -dinaphtylamin waren nicht nachzuweisen.

Relativ reichlich löst sich das blätterige Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin bei Siedehitze im Petroleum (Kaiseröl) und in Anilin. Doch es zersetzt sich unter diesen Umständen noch rascher als im Cumol und zwar unter Bildung wiederum des Thio- $\beta$ -dinaphtylamins (Schmelzpunkt 236°). Nach zweistündigem Erhitzen mit Anilin war die Metamorphose vollständig geworden. Die Untersuchung auf Thioanilin als Nebenproduct blieb erfolglos und wurden nicht nutzbare dunkle Substanzen erhalten.

Das Stäbchen bildende Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin ist in Alkohol, Aether und Eisessig fast unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und namentlich Benzol löst es sich gleichfalls schwer, doch etwas reichlicher als der isomere blätterige Körper. Kochendes Anilin wirkt ausgiebig lösend, aber bald darauf zersetzend — und auch hier entsteht in grosser Menge das Ris'sche, bei 236° schmelzende Thio- $\beta$ -dinaphtylamin.

Kalte concentrirte Schwefelsäure scheint auf die Stäbchen zuerst nicht einzuwirken. Sie gehen ganz allmählich aber doch in Lösung, wobei diese sich schmutzig grün und später blau färbt. Hinzugesetzte Salpetersäure (wenige Tropfen) führt das Blau in ein röthliches Violett über. — Bei gelindem Erwärmen treten die gleichen Farbensehungen auf, nur viel rascher.

Das blätterige Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure und zu Salpetersäure nicht in solcher Weise, aber ganz so wie die Ris'sche Monothioverbindung (sofortige intensive Violett- und Blaufärbung), wonach sehr wahrscheinlich anderen zuvor dieser Körper entsteht.

Noch ist des Filtrates L (Mutterlauge vom Niederschlage durch einfach Chlorschwefel in der Benzollösung des  $\beta$ -Dinaphtylamins) zu gedenken. Das stark eingeeugte dunkelgelbe Filtrat setzte braune, körnige, wenig deutliche Krystalle ab, welche beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol in gelblichgrüne, büschelige Nadeln vom bleibenden Schmelzpunkt 236° übergingen. Sie waren nach allen Eigenschaften und Reactionen sicher das gewöhnliche Thio- $\beta$ -dinaphtylamin.

Ausbeute an reiner Verbindung gering.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2240.

Versuch zur Darstellung des Acetyldithio-  
β-dinaphtylamins.

Dithioverbindung (blättrige Modification) wurde mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss längere Zeit erhitzt, die braune Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und das ausgefallene, dicke, bald erstarrte Oel mit vielem Wasser anhaltend gekocht. Beim Erkalten bildete sich eine nur noch gelb gefärbte, leicht pulverisirbare Masse. Das Pulver löste sich in kochendem Alkohol allmählich, bis an Spuren einer braunen amorphen Substanz, und krystallisirte aus dem stark eingegengten Filtrat in gelben, nadeligen Bildungen. Diese liessen sich von geringen Mengen eines dunkeln, körnigen Körpers abschleimen. Sie wurden aus kochendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so nahezu weiss erhalten. Schmelzpunkt bleibend 211°.

Wie sich zeigte, entsteht durchaus derselbe Körper auch aus dem Monothio-β-dinaphtylamin mit warmem Essigsäureanhydrid. Er krystallisirte aus dem überschüssigen Anhydrid sofort beinahe weiss und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unwandelbar bei 211°.

Nach Analyseergebniss war monoacetylrtes Thio-β-dinaphtylamin,  $C_{22}H_{15}NOS = S \langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \rangle NC_2H_3O$ , entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.42	77.88 pCt.
Wasserstoff	4.40	4.52 »

Das Acetylthio-β-dinaphtylamin bildet, ob aus einfach oder zweifach geschwefeltem β-Dinaphtylamin dargestellt, Büschel aus feinen, glänzenden und bis an einen noch gerade erkennbaren Gelbstich weissen Nadeln. Sie lösen sich spärlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in heissem Benzol.

Vorläufige Versuche zeigen, dass das blättrige Dithio-β-dinaphtylamin mit nascirendem Wasserstoff in einen mercaptanähnlichen Körper übergeht.

Durch ammoniakalisch-alkoholische Silbersolution, in Gegenwart von vielem Benzol und bei Siedehitze, wird es entschwefelt. Das sehr concentrirte Filtrat liefert dunkle, nach erneuter Krystallisation gelbbraune, bei 240° schmelzende Nadeln. Sie sublimiren leicht zu feinen citronengelben Nadelchen von demselben Schmelzpunkt. Die Prüfung auf Schwefel ergab dessen Abwesenheit.

In Folge geringer Ausbeuten ist der schwefelfreie Körper noch nicht näher untersucht worden.

$\beta$ -Dinaphtylamin und zweifach Chlorschwefel.

Diese Körper wurden in benzolischer Lösung zu gleichen Molekülen vermischt. Sie reagiren noch heftiger als das  $\beta$ -Dinaphtylamin und der einfache Chlorschwefel. Daher ist für Kühlung zu sorgen.

Auch der zweifach Chlorschwefel bewirkt Bräunung und dann einen reichlichen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag. Dieser erwies sich, nach dem Abfiltriren und Waschen mit Benzol (Filtrat L), als gleichfalls chlorhaltig und als in kochendem Benzol beinahe unlöslich, aber nach dem Einleiten von Ammoniak ging er fast vollständig in Lösung. Aus dem eingeengten dunkeln Filtrat schieden sich, auf Zusatz von etwas Petroläther, einige fast schwarze Flocken ab. Das neue, noch stark gelbe Filtrat lieferte, nach weiterer Concentration, gelbliche, körnige, undeutliche Krystalle. Diese lösten sich in Benzol beim Kochen nicht gleichartig auf. Als Rückstand blieb ein blassgelbes, krystallinisches Pulver (A). Die benzolische Lösung lieferte eine Mischung aus gelben Nadeln und dunkelgelben Wärzchen. Durch Abschleimmen und wiederholte Krystallisation wurden die Nadeln von den Wärzchen gänzlich befreit. Sie besaßen nun lichtgrünlichgelbe Farbe, Seidenglanz und den Schmelzpunkt  $236^{\circ}$ . Mit concentrirter Schwefelsäure und mit Salpetersäure wurden die charakteristischen Farbenreactionen des Thio- $\beta$ -dinaphtylamins erhalten. Hiernach musste dieser Körper vorliegen, was die Bestimmung des Schwefelgehaltes bestätigte.

Ber. für $C_{20}H_{13}NS$		Gefunden
Schwefel	10.70	11.31 pCt.

Die dunkelgelben Wärzchen scheiden sich aus Benzol langsamer ab als das Thio- $\beta$ -dinaphtylamin, aber sie lösen sich anderseits viel langsamer. Wiederholtes Umkrystallisiren that ihrer Farbe keinen Abbruch. Beim Erhitzen bräunte sich die Verbindung um etwa  $265^{\circ}$  und schmolz bei  $287^{\circ}$ . Dagegen trat die Schmelzung, wenn das Paraffinbad von vornherein auf  $280^{\circ}$  erhitzt worden war, erst bei  $303^{\circ}$  ein.

Durch concentrirte kalte Schwefelsäure wurde obige Verbindung rasch gelöst mit röthlichbrauner Farbe. Diese wich, auf Zusatz von etwas Salpetersäure, einem intensiven Rothviolett.

Nach ihrem Schwefelgehalt scheinen die Wärzchen eine Semithioverbindung des  $\beta$ -Dinaphtylamins, d. i. ein Monothio- $\beta$ -tetranaphtylamin,  $C_{40}H_{28}N_2S = S(C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$ , zu sein.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Schwefel	5.63	6.32 5.92 pCt.

Die Ausbeute am Tetranaphtylkörper war gering. Auch bildete er sich keineswegs bei jedem Versuche, wodurch sein näheres Studium unmöglich wurde.<sup>1)</sup>

Das vom kochenden Benzol nicht aufgenommene blasse gelbe, krystallinische Pulver (A) ging nach mehrstündigem Kochen doch in Lösung. Diese, stark eingeeengt, schied fast weisse krystallinische Flocken aus. (Mikroskopische Besichtigung zeigte feine, durchsichtige Nadeln.) Die Flocken schmolzen gegen 289°, aber bei vorherigem Erhitzen des Paraffinbades auf 280° erst bei 307°.

Die Analyse des Präparats bewies, dass ein neues Thio- $\beta$ -dinaphtylamin,  $C_{20}H_{13}NS$ , entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.27	80.83 pCt.
Wasserstoff	4.35	4.46 »
Schwefel	10.70	11.10 »

Die isomere Monothioverbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig fast nicht und in Benzol, wie aus schon Gesagtem zu ersehen, nur ganz wenig löslich.

Concentrirte kalte Schwefelsäure wirkt langsam lösend, wobei farbloser Zustand, Lila- und schliesslich intensive Violettfärbung aufeinander folgen. In der Wärme kommen diese Erscheinungen viel rascher. Durch etwas Salpetersäure schlägt das Violett in Blau um.

Das benzolische Filtrat (L) vom Niederschlag des zweifach Chlorschwefel mit  $\beta$ -Dinaphtylamin enthielt ausser nicht krystallisirender Substanz Thio- $\beta$ -dinaphtylamin (Schmelzpunkt 236°) und sehr geringe Mengen des bei 205° schmelzenden, blätterigen Dithio- $\beta$ -dinaphtylamins.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

$\beta$ -Dinaphtylamin und einfach Chlorschwefel reagiren in benzolischer Lösung unter Bildung zweier isomerer Dithio- $\beta$ -dinaphtylamine,  $S_2 \langle C_{10}H_6 \rangle NH$ , geringer Mengen des Ris'schen bei 236° schmelzenden Thio- $\beta$ -dinaphtylamins,  $S \langle C_{10}H_6 \rangle NH$ , und ausserdem entstehen dunkle, nicht verwerthbare Substanzen.

<sup>1)</sup> Die Einwirkung von 1 Molekül zweifach Chlorschwefel auf 2 Moleküle  $\beta$ -Dinaphtylamin ergab kein Semithioderivat, sondern in der Hauptsache, abgesehen von noch unverändertem Dinaphtylamin, die Ris'sche Monothioverbindung.

Beim Erhitzen von Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin mit  $\beta$ -Dinaphtylamin entstand, wie hier noch erwähnt sei, nur Monothio- $\beta$ -dinaphtylamin.

Die eine der Dithioverbindungen krystallisirt in messinggelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $205^{\circ}$ , die andere bildet rothgelbe, bei  $220^{\circ}$  schmelzende Stäbchen. Beide Dithio- $\beta$ -dinaphtylamine und namentlich die blätterige Modification charakterisiren sich durch geringe Löslichkeit. Sie werden von Weingeist, Aether und Eisessig kaum aufgenommen, lösen sich auch in Benzol nur schwer, etwas reichlicher in Schwefelkohlenstoff.

Versuche, den blätterigen Körper aus kochendem Cumol, Steinöl oder Anilin zu krystallisiren, ergaben, dass er unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in das Thio- $\beta$ -dinaphtylamin (Schmelzpunkt  $236^{\circ}$ ) übergeht. Besonders rasch verlief die Metamorphose in Anilin. — Auch die Stäbchen bildende Modification zerfiel durch heisses Anilin in Schwefelwasserstoff und das obige Thiodinaphtylamin.

Beim Erhitzen der blätterigen Dithioverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht derselbe Körper wie aus dem bekannten Thio- $\beta$ -dinaphtylamin, also Acetylthio- $\beta$ -dinaphtylamin,  $S < \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} > NC_2H_5O$ . — Bildet feine, glänzende, nahezu weisse, bei  $211^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Löst sich in warmem Weingeist oder Benzol leicht auf.

Das blätterige Dithio- $\beta$ -dinaphtylamin erhält man reichlich, die isomere Verbindung nur in sehr geringer Menge.

Zweifach Chlorschwefel und  $\beta$ -Dinaphtylamin in Benzollösung liefern als Hauptproduct das Thio- $\beta$ -dinaphtylamin von Ris; sehr untergeordnet entsteht ein viel weniger lösliches Isomere, welches fast weisse krystallinische Flocken bildet und bei  $303^{\circ}$  schmilzt.

Ausserdem erhielt ich, zwar keineswegs bei jedem Versuch und nur spärlich, dunkelgelbe Krystallwärrchen vom Schmelzpunkt  $307^{\circ}$ . Ihr Schwefelgehalt stimmt auf ein Monothiotetranaphtyldiamin,  $S(C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$ . — Der Versuch, diesen Körper aus  $\beta$ -Dinaphtylamin mit der halb-molecularen Menge zweifach Chlorschwefel darzustellen, brachte im Hauptergebniss das bei  $236^{\circ}$  schmelzende Thio- $\beta$ -dinaphtylamin.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Prof. V. Merz.