

Diese Beobachtung stimmt völlig überein mit derjenigen von Pechmann's (diese Berichte XXI, 2999), von welcher ich bei Anstellung meiner (schon vor längerer Zeit vorgenommenen) Versuche keine Kenntniss hatte.

Der Perkin'sche Azokörper ist also auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht synthetisch zu erhalten.

Göttingen, im December 1888. Universitätslaboratorium.

67. P. Jacobson: Ueber Dehydrothiotoluidin.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit etwa zwei Jahren kommt unter der Bezeichnung »Primulin« ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher besonderen Werth durch die Fähigkeit ungebeizte Baumwolle anzufärben erlangt. Ueber denselben liegt eine Mittheilung seitens seines Entdeckers A. G. Green¹⁾ vor, in welcher seine Eigenschaften und seine Verwendung beschrieben werden; die Herstellungsweise ist nicht mitgetheilt; bezüglich der Natur des neuen Farbstoffs ist nur angeführt, dass er das Salz einer Amidosulfosäure ist.

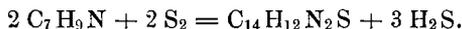
Auf Veranlassung der Firma John Dawson, Kirkheaton color works (Kirkheaton near Huddersfield), welcher ich für Beschaffung grösserer Mengen dieses Farbstoffes zu bestem Dank verpflichtet bin, habe ich einige Versuche unternommen um festzustellen, in welche Verbindungsgruppe das Primulin gehört. Das Studium der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferte hierüber Aufschluss; in dieser Reaction entsteht eine schön krystallisirende, bei 191⁰ schmelzende Base von der Zusammensetzung C₁₄H₁₂N₂S, welche besonders charakterisirt ist durch die prachtvoll blaue Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösung und durch die Eigenschaft, aus ihrer Lösung in warmer mässig concentrirter Salzsäure durch Wasser in Gestalt eines gelblich weissen flockigen Niederschlags ausgefällt zu werden.

Hr. Dr. R. Hirsch, Director der genannten Fabrik, machte mich darauf aufmerksam, dass diese Base vielleicht identisch sein möchte mit einem gegen Salzsäure das gleiche Verhalten zeigenden Schwefelderivat des Paratoluidins, welches in dem der Firma Dahl & Co. vor etwa zwei Jahren ertheilten und inzwischen bereits erloschenen

¹⁾ Green, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chem. Ztg. Repert. 1888, S. 145.

deutschen Patent No. 35790 ¹⁾ beschrieben wird. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; zwar wird in dem citirten Patent für die schwefelhaltige Base der Schmelzpunkt 175^o, grüne Fluorescenz der alkoholischen Lösung und auf Grund einer Schwefelbestimmung die Zusammensetzung eines Thiotoluidins, $(C_7H_6NH_2)_2S = C_{14}H_{16}N_2S$ angegeben; allein in dem Schwefelgehalt kann sich offenbar der Mehr- oder Mindergehalt einiger Wasserstoffatome nicht kundgeben, und jene Angaben über Schmelzpunkt und Lösungsfarbe beziehen sich, wie die Nacharbeitung jenes Patent es zeigte, auf ein nicht genügend gereinigtes Product. Aus dem in verdünnter Salzsäure nicht löslichen Theil der nach den Angaben des Dahl'schen Patent es bereiteten Schmelze isolirte ich eine Base von derselben Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$ und denselben Eigenschaften, wie sie der aus Primulin mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Base zukommen.

In dem Dahl'schen Patent ist zur Gewinnung der neuen schwefelhaltigen Base empfohlen, 1 Mol. Schwefel auf 2 Mol. Toluidin wirken zu lassen. Nach der nunmehr ermittelten Formel der Verbindung ist indessen theoretisch zu ihrer Bildung die doppelte Menge Schwefel nothwendig:



In der That hat sich gezeigt, dass bei Anwendung dieses theoretischen Verhältnisses eine weit reichlichere Ausbeute erzielt wird, wie nach den Angaben jenes Patent es. Inzwischen ist übrigens dieses Verhältniss auch in einem englischen Patent (No. 6319) der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer ²⁾ zur Gewinnung eines »Dithioparatoluidin« genannten Productes empfohlen worden.

Da die in Rede stehende, von Dahl & Co. Thiotoluidin genannte Base ihrer Zusammensetzung nach sich von einem wirklichen Thiotoluidin $C_{14}H_{16}N_2S$ ³⁾ durch den Mindergehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet, so schlage ich vor sie als »Dehydrothiotoluidin« zu bezeichnen. Zur Beurtheilung ihrer Constitution habe ich vorläufig die folgenden Anhaltspunkte gewonnen.

Schon in dem Dahl'schen Patent ist angegeben, dass die Hälfte des Stickstoffs der Diazotirung zugänglich ist. Diese Beobachtung, welche die Formel der Base in $C_{14}H_{10}NS(NH_2)$ aufzulösen gestattet, kann ich bestätigen. Durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhielt ich

¹⁾ Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. 535.

²⁾ Diese Berichte XXI, Ref. 877.

³⁾ Ein solches ist bekanntlich von Merz und Weith (Bericht IV, 393) entdeckt und später von Truhlar (Berichte XX, 664) eingehender untersucht worden.

das entsprechende Phenol $C_{14}H_{10}NS(OH)$; in diesem Phenol, das von salpetriger Säure nicht mehr verändert wird, wird nur, ein Wasserstoffatom — dasjenige der Hydroxylgruppe — bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid durch die Acetylgruppe ersetzt. Es ist daher nicht anzunehmen, dass das zweite Stickstoffatom und das Schwefelatom noch mit Wasserstoff verbunden sind; ersteres ist vermuthlich nitrilartig, letzteres sulfidartig gebunden. Die Möglichkeit, dass jene Verbindungen mehr als 14 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, habe ich durch eine Moleculargewichtsbestimmung der Acetylverbindung des Phenols ausgeschlossen, welche die einfachste Formel $C_{14}H_{10}NS(O.CO.CH_3)$ bestätigte.

Diese Thatsachen gestatten noch keinen vollen Einblick in die Atomgruppierung des Dehydrothiitoluidins; ich bin mit weiteren Versuchen zur Aufklärung der Constitution dieser Base, deren Bildung unter den bisher bekannt gewordenen Reactionen des Schwefels auf aromatische Amine meines Wissens keine Analogien besitzt, beschäftigt. Hierüber sowie über die Beziehungen des Dehydrothiitoluidins zum Primulin gedenke ich in einer späteren Mittheilung zu berichten.

Dehydrothiitoluidin aus Primulin.

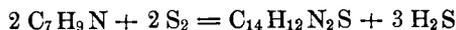
Je 3 g Primulin wurden mit 1 g rothen Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure (1.7) auf $190-205^{\circ}$ erhitzt. Die Reaction ist in der Regel nach 8—12 Stunden beendigt; man findet dann die Röhren mit schwach bräunlich gefärbten warzenförmig zusammengelagerten Krystallen erfüllt; beim Oeffnen der Röhren entweicht Schwefelwasserstoff. Der Rohrinhalt wird mit viel Wasser verdünnt, wodurch der in der starken Jodwasserstoffsäure noch gelöste Theil der Base gefällt wird. Man filtrirt und zieht den Filtrückstand mit heisser, mässig concentrirter Salzsäure aus; aus der erkalteten salzsauren Lösung wird die Base durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak in weissen Flocken gefällt und nun durch vielfache Krystallisationen aus Alkohol gereinigt. An ganz reiner Base konnten nur etwa 10 pCt. vom angewendeten Farbstoff erhalten werden; doch entsteht dieselbe in bedeutend grösserer Menge.

Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.93	69.77 pCt.
H	5.02	5.29 »
N	11.69	11.36 »
S	13.36	13.44 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.86 pCt.

Dehydrothiitoluidin aus Paratoluidin.

100 g Paratoluidin und 60 g Schwefel werden im Oelbade 18 Std. auf 180—190°, dann noch 6 Std. auf 200—220° erhitzt; nach dieser Zeit ist die Schwefelwasserstoff-Entwicklung fast vollkommen beendigt, und die Gewichtsabnahme der Schmelze entspricht fast genau dem Verlust, der nach der Gleichung:



durch das Entweichen von Schwefelwasserstoff herbeigeführt werden muss (48 g). Unverändertes Toluidin ist nur noch in so minimaler Quantität vorhanden, dass das Abblasen mit Wasserdämpfen, wie es in dem Dahl'schen Patent empfohlen wird, unnötig ist; auch von dem bei 103° schmelzenden Thiitoluidin sind nur geringe Mengen in der Schmelze enthalten, dagegen erhebliche Mengen solcher Producte, welche auch in heisser concentrirter Salzsäure nicht löslich sind.

Zur Isolirung des Dehydrothiitoluidins wurde die feingepulverte Schmelze mit heisser Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.06 ausgekocht, die salzsaure Lösung mit Wasser gefällt, die Fällung nochmals mit Salzsäure derselben Concentration ausgezogen, wobei noch ein beträchtlicher Rückstand bleibt, und nun die Base aus der salzsauren Lösung durch Verdünnen und Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. An dieser Rohbase erhält man 50—60 g; doch ist auch hier die völlige Reinigung durch Krystallisationen aus Alkohol mit so erheblichen Verlusten verknüpft, dass die Ausbeute an ganz reiner Base auf etwa die Hälfte reducirt wird. Die folgenden analytischen Zahlen stellen die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ ausser Zweifel:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69.93	69.53	69.72 pCt.
H	5.02	5.06	5.13 »
N	11.69	11.69	— »
S	13.36	13.72	— »
	100.000	100.00	

Das Dehydrothiitoluidin krystallisirt aus Alkohol in prächtigen glänzenden fast farblosen Nadeln; es schmilzt bei 190—191°. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; trotzdem krystallisirt es, solange ihm noch geringe Mengen von Verunreinigungen anhaften, nur träge aus der alkoholischen Lösung. In Benzol und Aether ist es mässig löslich; alle diese Lösungen zeigen die schon erwähnte schöne blaue Fluorescenz. — In warmer concentrirter Salzsäure löst sich die Base zu einer orangefarbenen Lösung, aus welcher durch Wasser ein schwachgelblicher Niederschlag abgeschieden wird; beim Neutralisiren mit Ammoniak wird derselbe weiss.

Der durch Wasser abgeschiedene Niederschlag schmilzt unscharf oberhalb 250°, nach der Digestion mit Alkali zeigt er den Schmelzpunkt der Base (191°). Diese Erscheinungen könnten zu der Vermuthung führen, dass aus der Lösung in starker Salzsäure durch Wasser ein Chlorhydrat gefällt wird; indessen enthält der genügend ausgewaschene Niederschlag nur eine ganz winzige Quantität Chlor (0.59 pCt.); dies Verhalten bedarf noch näherer Untersuchung.

Die Identität des auf den beiden Wegen erhaltenen Dehydrothiotoluidins wurde ausser durch die angegebenen Eigenschaften noch dadurch controllirt, dass beide Substanzen in das nun zu beschreibende Phenol übergeführt wurden.

Phenol, $C_{14}H_{10}NS(OH)$.

Das Dehydrothiotoluidin wird in warmer concentrirter Salzsäure gelöst und durch Wasser flockig ausgefällt; nach dem Abkühlen durch Einwerfen von Eisstücken wird die theoretische Menge Natriumnitrit in concentrirter Lösung allmählich zugefügt, wodurch klare Lösung erfolgt. Die Diazolösung wird nun erwärmt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, welche bei etwa 80° eintritt; das Phenol scheidet sich hierbei in Form eines aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlags aus und wird durch Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Kohlensäure und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

	Berechnet	Gefunden
C	69.66	69.48 pCt.
H	4.57	4.77 »
N	5.83	6.03 »
S	13.29	13.64 »

Das Phenol krystallisirt aus Alkohol in hübschen farblosen Nadeln; es schmilzt bei 255—256°. Es ist in Benzol und Aether kaum, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Die alkoholische Lösung ist farblos, die Lösung in Alkalien zeigt sehr schöne blaue Fluorescenz.

Die Acetylverbindung des Phenols, $C_{14}H_{10}NS(O.CO.CH_3)$ wurde nach der Liebermann'schen Methode dargestellt, indem 1 Th. des Phenols mit 1 Th. entwässertem Natriumacetat und 5 Th. Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht wurden. Nach dem Erkalten wurde sie durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt.

Die Acetylierung verläuft ganz glatt; die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.79	67.63	67.51 pCt.
H	4.60	4.80	4.60 »
S	11.32	11.51	11.57 »
N	4.96	—	5.16 »

Zur ferneren Controlle der Zusammensetzung wurden zwei quantitative Verseifungsversuche angestellt, in denen die Acetylverbindung durch Digestion mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade zersetzt, und nach dem Verdünnen mit viel Wasser durch Ansäuern das Phenol gefällt wurde. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 120 — 130° getrocknet. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
85.17	84.14	84.35 pCt.

Eine Diacetylverbindung würde 74.18 pCt. Phenol verlangen. — Die Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult in Eisessig ergab die Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
M 282	307	308

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen flachen Nadeln, schmilzt bei 131—132°, wird von heissem Alkohol sehr leicht, von Eisessig auch in der Kälte reichlich gelöst. Sie wird sehr leicht verseift; fügt man zu der warmen alkoholischen Lösung einen Tropfen Natronlauge, so tritt sofort die Fluorescenz des regenerirten Phenols auf. — Um zu prüfen, ob diese Monoacetylverbindung das Endproduct der Acetylierung sei, erhitzte ich eine Probe derselben mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 190—200°. Es trat keine Veränderung ein.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

68. R. Hirsch: Ueber Diphenoläther und Dinitrodiphenoläther.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Im Anschluss an zwei Publicationen¹⁾ will ich einige Verbindungen des Diphenols beschreiben, welche ich bereits vor einiger Zeit dargestellt habe.

Diphenol.

Diphenol wird leicht durch Zersetzung der stark schwefelsauren Lösung seiner Diazoverbindung erhalten. 50 g Benzidin werden in 60 ccm Salzsäure und einem Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 5 L. verdünnt und mit 200 g Schwefelsäure versetzt. Bei allmählicher Zu-

¹⁾ Kunze, diese Berichte XXI, 3331 und Schütz, diese Berichte XXI, 3530.