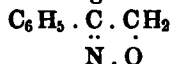


oder ein Multiplum davon — erzeugt. Nach Analogie mit dieser Reaction wäre hier eine Verbindung



zu erwarten gewesen, welche aber nicht gefunden wurde. Nicht ausgeschlossen ist, dass dieselbe in den syrupösen, stickstoffhaltigen Nebenproducten der Reaction enthalten ist.

Göttingen, den 12. Februar 1889. Universitäts-Laboratorium.

88. Ludwig Gattermann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Toluidine.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Einwirkung des Schwefels auf *p*-Toluidin wurde zuerst untersucht von Merz und Weith¹⁾, welche beim Erhitzen jener beiden Substanzen auf 140° unter Zusatz von Bleiglätte eine Base erhielten, die bei 103° schmilzt und sich bei der Analyse als Diamido-tolylsulfid (Thiotoluidin) (C₆H₃CH₃NH₂)₂S erwies.

Darauf zeigten Dahl & Co. in Barmen in ihrem jetzt erloschenen Patent No. 35790, dass, wenn man 2 Moleküle Toluidin mit einem Molekül Schwefel auf 175—185° erhitzt, man eine schwefelhaltige Base erhält, welche von der von Merz und Weith beschriebenen verschieden ist. Nach den betreffenden Patentangaben löst sich dieselbe in heissem Alkohol ziemlich gut auf und krystallisirt daraus in goldglänzenden gelben Schüppchen, welche bei 175° (uncorrigirt) schmelzen; ihr »Schwefelgehalt« soll auf die Formel (C₆H₃<C^{CH₃}_{NH₂})₂S stimmen.

Nach einer neueren Patentanmeldung derselben Firma vom 14. März 1888 entsteht diese Base mit noch besserer Ausbeute, wenn man die doppelte Quantität Schwefel anwendet.

Das nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 35790 mitentstehende Merz und Weith'sche Thioparatoluidin, sowie andere Verunreinigungen sollen auf diese Weise vollkommen entfernt werden.

Dieses Thioparatoluidin lässt sich dann nach der Patentanmeldung durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure leicht sulfuriren und die so erhaltene Sulfosäure zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft,

¹⁾ Diese Berichte IV, 393.

dass sie ungebeizte Baumwolle gelb färbt. Diazotirt man die Sulfosäure auf der Faser selbst und combinirt dann mit Naphtolen, *m*-Phenylendiamin u. s. w., so erhält man gelbrothe bis orange Ausfärbungen.

Längere Zeit vor der Einreichung des Dahl'schen Patentes ist von der Firma Brook, Simpson & Spiller ein gelber Farbstoff unter dem Namen »Primulin« in den Handel gebracht worden, welchem die in dem Dahl'schen Patent beschriebene Eigenschaft des directen Färbens und die Fähigkeit, sich auf der Faser diazotiren zu lassen, in hervorragendem Grade eigen ist.

C. Duisberg und W. Pfitzinger¹⁾, welche in den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld eine Untersuchung dieses Farbstoffes vornahmen, fanden im Anfang des vorigen Jahres, dass das Primulin des Handels das Natronsalz der Sulfosäure einer schwefelhaltigen Base ist, welche am besten durch Einwirkung von 2 Atomen Schwefel auf 1 Molekül *p*-Toluidin entsteht und in allen Eigenschaften von dem in dem D. R.-P. No. 35790 von Dahl beschriebenen Thioparatoluidin verschieden ist. Sie stellten fest, dass, während das Dahl'sche Thioparatoluidin in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus in farblosen, blau fluorescirenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 191° C. — das von Dahl beschriebene bei 175° C. schmelzende Product scheint noch nicht ganz rein gewesen zu sein — krystallisirt, die Muttersubstanz des Primulins in Alkohol nur äusserst schwer löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen bildet und bisher überhaupt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte; sie bildet ein intensiv gelbgefärbtes amorphes Pulver. Sie constatirten ferner, dass, während die Sulfosäuren des Dahl'schen Thioparatoluidins zwar gelb gefärbt, die Alkalisalze derselben aber farblos sind und zur Baumwolle überhaupt keine Verwandtschaft zeigen, die Alkalisalze der Sulfosäuren der neuen Thiobase schön grüngelb gefärbt sind und ungebeizte Baumwolle direct genau wie das Primulin des Handels färben.

Während die Diazoverbindung des Dahl'schen Thioparatoluidins hellgelb ist und als schwefelsaures Salz aus warmem Wasser leicht in gelben Nadelchen krystallisirt erhalten werden kann, bildet die Primulinmuttersubstanz eine in Wasser unlösliche, braun gefärbte Diazoverbindung. Das verschiedene Verhalten der beiden Producte gegen Alkohol benutzten sie, um eine Trennung der Primulinbase von dem bei Verwendung der doppelten Menge Schwefel sich gleichzeitig bis zu 30 pCt. bildenden Dahl'schen Product zu bewirken²⁾.

¹⁾ Nach einer Privatmittheilung von Hrn. Dr. C. Duisberg.

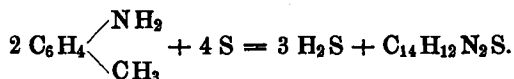
²⁾ Eine neue Patentanmeldung D. 3459 von Dahl & Co. vom 9. Juni 1888 bestätigt diese Beobachtungen.

Nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 35790 bilden sich auch geringe Mengen, ca. 5 pCt. der neuen Primulinbase und das erklärt die Verschiedenheit der Dahl'schen und der vorliegenden Angaben.

Auf Veranlassung und mit gütiger Unterstützung der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. zu Elberfeld habe ich nun zuerst das Dahl'sche Thiotoluidin einer näheren wissenschaftlichen Untersuchung unterworfen und möchte meine bisherigen Resultate hier kurz mittheilen.

Schwefel und *p*-Toluidin.

Erhitzt man 100 g *p*-Toluidin mit 60 g Schwefel in einem Oelbade auf circa 185°, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, welche nach circa 24 Stunden beendet ist. Das feste Reactionsproduct wird darauf mit Wasserdampf behandelt, bis kein unangegriffenes Toluidin mit den Dämpfen mehr übergeht. Der feste, nicht flüchtige Rückstand liefert beim Auskochen mit Essigsäure oder verdünntem Alkohol eine in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 191° schmilzt und das Dahl'sche Thiotoluidin in reinem Zustande darstellt. Zwar stimmt die Schwefelbestimmung auf ein Diamidotolylsulfid, allein die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, dass die Base 4 Wasserstoffatome weniger als dieses enthält und dass sie nach folgender Gleichung entstanden ist:



1. 0.1662 g Substanz gaben 0.4271 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.
2. 0.1286 g » » bei 19.5° und 753 mm B. 13.2 ccm Stickstoff.
3. 0.1957 g » » 0.2077 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C 70.0	70.09 pCt.
H 5.0	5.38 »
N 11.7	11.66 »
S 13.3	13.99 »

Das Moleculargewicht, nach der Raoult'schen Methode bestimmt, ergab die Werthe: 223.9 und 240.8, während obige Formel 240 verlangt.

Das Thiotoluidin zeichnet sich dadurch aus, dass seine alkoholische Lösung prächtig blau fluorescirt. Zur Aufklärung der Constitution desselben wurden die folgenden Versuche unternommen: Um zu prüfen, ob eine der beiden Amidogruppen der Toluidinmoleküle mit in Reaction getreten war, wurde die Base in absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein flockiger Körper aus, welcher aus Alkohol in prächtigen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 118—119° krystallisirte.

Die Analyse ergab:

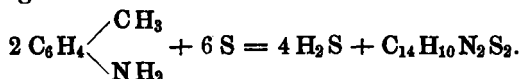
- 0.1674 g Substanz gaben 0.4573 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.
- 0.1416 g » » bei 16° C. und 756 mm B. 7.9 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ NS		Gefunden
C	74.67	74.63 pCt.
H	4.89	5.12 »
N	6.22	6.47 »

Das Thiotoluidin enthält also nur eine Amidogruppe, während die andere sich bei der Reaction betheilig hat. Um zu prüfen, ob diese in Form einer Imidgruppe oder einer Nitrilgruppe in dem eben beschriebenen Körper vorhanden war, liess ich Acetylchlorid auf denselben einwirken. Es wurde jedoch wieder die ursprüngliche Substanz erhalten; zu dem gleichen Resultate führte die Einwirkung von Jodmethyl, so dass bei der Reaction beide Wasserstoffatome der einen Amidogruppe ausgetreten sind. Da es möglich war, dass das Thiotoluidin ein Derivat des Dibenzyls oder Stilbens ist, so unterwarf ich dasselbe der Destillation über Zinkstaub, wobei *p*-Toluidin erhalten wurde, welches an seinem Acetylderivate erkannt wurde.

Trotzdem erscheint es mir jedoch möglich, dass in dem Thiotoluidin ein Derivat jener Kohlenwasserstoffe vorliegt. Versetzt man nämlich die Thiobase in Eisessiglösung mit Brom, so erhält man ein Additionsproduct, welches auf das Vorhandensein mehrfacher Kohlenstoffverbindungen hinweist. Mit der Untersuchung desselben bin ich augenblicklich beschäftigt.

Was die in Alkohol unlösliche Base, die eigentliche Muttersubstanz des Primulins, anbelangt, so ist dieselbe nur schwierig rein zu erhalten, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Am besten reinigt man dieselbe durch Krystallisation aus Naphtalin, wobei man sie als ein gelbes, krystallinisches Pulver gewinnt. Die Primulinbase enthält auf zwei Toluidinreste zwei Atome Schwefel und scheint nach folgender Gleichung entstanden zu sein:



Die Analyse ergab:

- 0.1786 g Substanz gaben bei 17° C. und 760 mm B. 16.5 ccm Stickstoff.
- 0.1262 g » » 0.2061 g Baryumsulfat.

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₂		Gefunden
N	10.37	10.72 pCt.
S	23.7	22.5 »

Schwefel und *o*-Toluidin

liefern ebenfalls eine Thiobase, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkte 120° krystallisiert und welche die gleiche Zusammensetzung, wie die aus *p*-Toluidin erhaltene, besitzt.

Dieselbe giebt mit Brom ein Additionsproduct, welches aus Essigsäure in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190° krystallisirt. Seine Analyse ergab:

0.1721 g gaben 0.1634 g Bromsilber.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S \cdot Br_2$	Gefunden
Br 40.0	40.4 pCt.

Da dasselbe durch Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt wird, so ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die beiden Bromatome am Schwefel haften. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Methylgruppen der beiden Toluidinmoleküle sich zu $CH:CH$ condensirt haben.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung dieser Base resultirt ein bei 48° schmelzendes Product, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und noch basische Eigenschaften besitzt. Es scheint demnach auch hier eine Amidogruppe sich an der Reaction betheiligt zu haben.

Ich habe fernerhin Schwefel auf andere Basen, wie z. B. *m*-Toluidin, Cumidin u. s. w., einwirken lassen, und werde, wenn meine diesbezüglichen Versuche beendet sind, hierüber sowie über die Constitution der Thiotoluidine eingehendere Mittheilungen machen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

89. S. Gabriel und K. Kroseberg: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des Glycocolls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar.)

Benutzt man Chloressigsäure zur Darstellung des Glycocolls, so werden bei Anwendung von Ammoniak ¹⁾ nur Spuren, bei Benutzung von Soda und Ammoniak ²⁾ 16 — 18 pCt. und bei Anwendung von Ammoniumcarbonat ³⁾ 20 pCt. der theoretischen Menge an Glycin erhalten.

¹⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. 122, 283.

²⁾ Mauthner und Suida, diese Berichte XXI, Ref. 791 (Monatsh. für Chem. 9, 727).

³⁾ Nencki, diese Berichte XVI, 2827.