

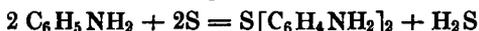
der Oxyharnstoffe und Guanidine zu Phenolen resp. Amidoverbindungen des Imidazols führen werden. Wir gedenken die Untersuchung substituierter Amidoacetale nach dieser und nach anderen Richtungen hin fortzuführen und bitten daher die geehrten Fachgenossen uns dieses Arbeitsgebiet auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Berlin, im Februar 1889.

120. Richard Anschütz und Gustav Schultz; Ueber das Verhalten einiger primärer, aromatischer Amine gegen Schwefel.

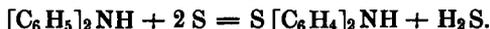
(Eingegangen am 1. März.)

Bekanntlich haben Merz und Weith¹⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin bei 140° das bei 105° schmelzende Thioanilin gemäss der Gleichung:



entsteht. Das Thioanilin ist also eine Diamidoverbindung, dabei eine zweisäurige Base, die bei der Acetylierung in eine bei 215° schmelzende Diacetylverbindung übergeht.

Analog wirkt Schwefel auf Diphenylamin²⁾:



In beiden Fällen ist der mit Stickstoff verbundene Wasserstoff nicht von Schwefel angegriffen worden.

Ausser dem Anilin haben Merz und Weith auch das *p*-Toluidin mit Schwefel behandelt und gezeigt, dass es bei 140° noch leichter wie das Anilin in eine Thiobase verwandelt wird. Es entsteht das dem Thioanilin entsprechende, bei 103—103.5° schmelzende Thio-*p*-toluidin, welches ebenfalls eine zweisäurige Base ist.

Erhitzt man dagegen das *p*-Toluidin mit der nöthigen Menge Schwefel auf 180—200°, so werden nicht nur Wasserstoffatome des Benzolrestes resp. von Methylgruppen, sondern auch von einer Amidogruppe aus dem offenbar intermediär entstehenden Thio-*p*-toluidin in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten. Es lässt sich eine Verbindung isoliren, die vier Wasserstoffatome weniger enthält als das Thio-*p*-toluidin: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, also nach der Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ zusammengesetzt ist.

¹⁾ Diese Berichte IV, 393.

²⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 230, 77.

In dem letzten Heft dieser Berichte haben P. Jacobson¹⁾ und L. Gattermann²⁾ ihre Beobachtungen über diese zuerst von Dahl & Co.³⁾ hergestellte Thiobase mitgeteilt. L. Gattermann giebt am Schlusse seiner Arbeit an, dass er fernerhin Schwefel auf andere Basen, wie z. B. auf *m*-Toluidin, Cumidin u. s. w. hat einwirken lassen und stellt weitere Angaben hierüber in Aussicht. Diese Veröffentlichungen veranlassen uns, die Resultate unserer bisherigen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefel auf einige primäre, aromatische Amine, insbesondere auf *p*-Toluidin, Amido-*m*-xylol, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (1) CH_3 \\ (3) CH_3 \\ (4) NH_2 \end{array} \right.$, Amido-*p*-xylol und ψ -Cumidin in Kürze mitzutheilen.

1. Einwirkung von Schwefel auf *p*-Toluidin.

Die Angaben von Jacobson und Gattermann über die durch Erhitzen von Schwefel (4 Atome) und *p*-Toluidin (2 Moleküle) entstehende Base vom Schmelzpunkt 191° können wir bestätigen.

Unsere Analysen haben gleichfalls zu der Formel $C_{14}H_{12}N_2S$ geführt.

- I. 0.2585 g Substanz gaben 0.665 g Kohlensäure = 0.1813 g Kohlenstoff und 0.1192 g Wasser = 0.0132 g Wasserstoff.
- II. 0.2315 g Substanz gaben 0.595 g Kohlensäure = 0.1622 g Kohlenstoff und 0.1071 g Wasser = 0.0119 g Wasserstoff.
- III. 0.1668 g Substanz gaben bei 768.5 mm Barometerstand und 16.5° C. 16.5 ccm Stickstoff = 0.0191 g Stickstoff.
- IV. 0.1998 g Substanz gaben bei 753.8 mm Barometerstand und 19° C. 20 ccm Stickstoff = 0.0228 g Stickstoff.
- V. 0.3426 g Substanz gaben 0.3374 g Baryumsulfat = 0.0463 g Schwefel.
- VI. 0.3372 g Substanz gaben 0.3435 g Baryumsulfat = 0.0471 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	70.00	70.16	70.09	—	—	—	— pCt.
H	5.00	5.11	5.14	—	—	—	„
N	11.67	—	—	11.44	11.41	—	„
S	13.33	—	—	—	—	13.52	13.96 „

Diese von P. Jacobson als Dehydrothiotoluidin bezeichnete Base hat der Eine von uns in einigen Patentanmeldungen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Diamidostilbensulfid genannt unter der Annahme, dass die Methylgruppen des *p*-Toluidins

¹⁾ Diese Berichte XXII, 330.

²⁾ Diese Berichte XXII, 422.

³⁾ D. R.-P. 35790.

unter Weggang von Wasserstoff zusammentreten. Für diese Anschauung scheint das auch von Gattermann beobachtete Verhalten der Substanz gegen Brom und der aus ihr entstehenden Azofarbstoffe gegen Baumwolle, welche hierdurch ohne Beize gefärbt wird, zu sprechen. Andererseits lässt sich mit dieser Ansicht die Thatsache nicht gut in Einklang bringen, dass die Base nur eine diazotirbare und acetylrbare Amidogruppe enthält.

Wird nämlich die bei 191° schmelzende Base mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht eine bei 225° schmelzende Acetylverbindung, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

- I. 0.204 g Substanz gaben 0.5116 g Kohlensäure = 0.1395 g Kohlenstoff und 0.0956 g Wasser = 0.0106 g Wasserstoff.
 II. 0.1929 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 18° C. 16.2 ccm Stickstoff = 0.0188 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2S \cdot (C_2H_3O)$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.09	68.39	— pCt.
H	4.95	5.20	— „
N	9.93	—	9.75 „
S	11.35	—	— „

Die bei 225° schmelzende Acetylverbindung enthält demnach nur eine Acetylgruppe. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblichen Prismen.

2. Einwirkung von Schwefel auf Amido-*m*-xylol.

Schwefel wirkt beim Erwärmen sehr heftig auf *m*-Xylidin ein. Die dabei entstehenden Producte sind je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Temperatur verschieden. Wendet man 2 oder besser mehr als 2 Moleküle Xylidin auf 4 Atome Schwefel an, hält die Temperatur unter 200° und erhitzt so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht, so entsteht im wesentlichen eine in Alkohol leicht lösliche Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$, welche bei der Sulfuration Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze farblos sind. Bei Anwendung von mehr Schwefel und höherer Temperatur (200—250°) sowie längerer Einwirkungsdauer entsteht wesentlich ein in Alkohol unlösliches Product, welches Sulfosäuren giebt, deren Natronsalze gelb gefärbt sind und Baumwolle direct gelb färben. Die letztere Base ist demnach dem Ausgangsproduct des Primulins ganz analog.

Zur Herstellung der in Alkohol leicht löslichen Thiobase verfährt man am besten in der Weise, dass man 400 g Amido-*m*-xylol und 100 g Schwefel im Oelbade auf 185—195° so lange erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Die erhaltene Schmelze wird sodann in einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser

aufgelöst und diese Lösung nach und nach mit Wasser versetzt, wobei sich das Sulfat der Base in Form einer gelben krystallinischen Masse abscheidet. Letztere wird hierauf abfiltrirt, durch Auswaschen mit Wasser vom Xylidinsulfat befreit und dann mit Natronlauge behandelt, um die Thiobase in Freiheit zu setzen. Die so erhaltene Base ist nicht ganz einheitlich. Zur Isolirung des Hauptproductes unterwirft man die rohe Base der trockenen Destillation, wobei sie als ein honiggelber Syrup übergeht. 1 Theil desselben wird in einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und 1 Theil Wasser aufgelöst, erhitzt und mit soviel Wasser (ca. 5 Theilen) versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat der Base fast vollständig aus und wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man es in gelben Nadeln. Die hieraus abgeschiedene Base wird aus Alkohol krystallisirt, woraus sie beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung in gelblichweissen, prismatischen Krystallen anschießt.

Dieselben besitzen die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$.

- I. 0.2491 g Substanz gaben 0.6516 g Kohlensäure = 0.1777 g Kohlenstoff und 0.1322 g Wasser = 0.0147 g Wasserstoff.
- II. 0.3026 g Substanz gaben 0.7960 g Kohlensäure = 0.2171 g Kohlenstoff und 0.1657 g Wasser = 0.0184 g Wasserstoff.
- III. 0.1805 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand und 16° C. 16 ccm Stickstoff = 0.0187 g Stickstoff.
- IV. 0.1736 g Substanz gaben bei 767 mm Barometerstand und 18° C. 15.5 ccm Stickstoff = 0.0181 g Stickstoff.
- V. 0.3954 g Substanz gaben 0.352 g Baryumsulfat = 0.0483 g Schwefel.
- VI. 0.2991 g Substanz gaben 0.2654 g Baryumsulfat = 0.0364 g Schwefel.

	Berechnet		Gefunden						
	für $C_{16}H_{16}N_2S$		I.	II.	III.	IV.		V.	VI.
C	71.64		71.34	71.74	—	—	—	—	pCt.
H	5.97		5.98	6.08	—	—	—	—	›
N	10.44		—	—	10.34	10.40	—	—	›
S	11.95		—	—	—	—	12.23	12.15	›

Diese von dem Einen von uns in einigen Patentschriften als Diamidodimethylstilbensulfid bezeichnete Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in gelblich weissen, bei 107° schmelzenden Prismen.

Unter einem Druck von 13—14 mm siedet sie bei 282—284°. Analog der bei 191° schmelzenden Thiobase aus *p*-Toluidin besitzt die neue Base aus *m*-Xylidin nur eine diazotirbare Amidogruppe. Demgemäss enthalten die daraus hervorgehenden Azofarbstoffe nur einmal die für die Azoverbindungen charakteristische Gruppe $-N=N-$. Diese Farbstoffe, von denen einer bereits unter dem Namen Erika in

den Handel kommt, besitzen die bemerkenswerthe, bei Monoazofarbstoffen bisher selten beobachtete Eigenschaft, Baumwolle direct im Glaubersalzbade zu färben.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die bei 107° schmelzende Thiobase entsteht eine, aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadelchen krystallisirende Acetylverbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und kochendem Benzol und schmilzt bei 227° . Wie die Analyse dieses Körpers ergab, enthält derselbe nur eine Acetylgruppe.

- I. 0.2045 g Substanz gaben 0.5249 g Kohlensäure = 0.1431 g Kohlenstoff und 0.1114 g Wasser = 0.01238 g Wasserstoff.
 II. 0.206 g Substanz gaben bei 767 mm Barometerstand und 16° C. 15.5 ccm Stickstoff = 0.0182 g Stickstoff.
 III. 0.1454 g Substanz gaben bei 745.5 mm Barometerstand und 15° C. 11.2 ccm Stickstoff = 0.0128 g Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{16}H_{15}N_2S \cdot (C_2H_3O)$	I.	II.	III.
C	69.68	70.00	—	— pCt.
H	5.81	6.00	—	— »
N	9.03	—	8.85	8.97 »
S	10.32	—	—	— »

Lässt man Brom in Chloroform gelöst auf eine Lösung der bei 107° schmelzenden Thiobase in Chloroform einwirken, so scheidet sich ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2SBr_2 + CHCl_3$ ab, welcher demnach aus dem mit Krystallchloroform krystallisirenden Dibromadditionsproduct der Thiobase besteht.

Erhitzt man den Körper auf 100° , so entweicht das Chloroform. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Schwärzung ohne zu schmelzen.

- I. 0.2365 g Substanz lieferten 0.3202 g Kohlensäure und 0.0699 g Wasser.
 II. 0.1812 g Substanz lieferten 0.2477 g Kohlensäure und 0.0527 g Wasser.
 III. 0.2145 g Substanz lieferten 0.3119 g ($2 AgBr + 3 AgCl$).

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{17}H_{17}N_2SBr_2Cl_3$ (547.5)	I.	II.	III.
C	37.26	36.92	37.28	— pCt.
H	3.11	3.28	3.23	— »
N	5.11	—	—	— »
S	5.84	—	—	— »
Br ₂ Cl ₃	48.68	—	—	48.04 »
	100.00			

0.9139 g Substanz verloren bei 100° 0.1920 g an Gewicht.

Ber. für	Gefunden
$C_{16}H_{16}N_2SBr_2 + CHCl_3$	
CHCl ₃	21.82
	21.00 pCt.

Durch Sulfuration der bei 107° schmelzenden Thiobase wird eine Sulfosäure erhalten, deren Natronsalz farblos ist und die Eigenschaft besitzt, sich mit der Pflanzenfaser zu vereinigen. Letztere bleibt dabei zwar ungefärbt, nimmt aber eine starke blaue Fluorescenz an. Die Sulfosäure lässt sich wie das Primulin auf der Faser in die Diazoverbindung überführen und mit Naphtol oder dessen Sulfosäuren combiniren.

3. Einwirkung von Schwefel auf Amido-*p*-xylol.

Schwefel wirkt auf Amido-*p*-xylol ganz in derselben Weise wie auf Amido-*m*-xylol ein und liefert damit unter 200° eine bei 144° schmelzende Thiobase, welche aus Alkohol in langen, dünnen, gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt.

Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$.

- I. 0.2241 g Substanz gaben 0.5909 g Kohlensäure = 0.16115 g Kohlenstoff und 0.1248 g Wasser = 0.01386 g Wasserstoff.
- II. 0.2198 g Substanz gaben 0.5792 g Kohlensäure = 0.15796 g Kohlenstoff und 0.1193 g Wasser = 0.01326 g Wasserstoff.
- III. 0.1919 g Substanz gaben bei 749.5 mm Barometerstand und 18.5° C. 17.1 ccm Stickstoff = 0.0194 g Stickstoff.
- IV. 0.2469 g Substanz gaben 0.2219 g Baryumsulfat = 0.0305 g Schwefel.
- V. 0.2508 g Substanz gaben 0.2235 g Baryumsulfat = 0.0307 g Schwefel.

	Berechnet		Gefunden				
	für $C_{16}H_{16}N_2S$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	71.64		71.91	71.86	—	—	— pCt.
H	5.97		6.18	6.03	—	—	— „
N	10.44		—	—	10.12	—	— „
S	11.95		—	—	—	12.34	12.24 „

Auch mit dieser Base liefert Brom ein Additionsproduct.

Essigsäureanhydrid führt die Thiobase in eine bei 212° schmelzende Acetylverbindung über, welche nur eine Acetylgruppe enthält.

0.2167 g Substanz gaben 0.5555 g Kohlensäure = 0.1515 g Kohlenstoff und 0.1183 g Wasser = 0.0131 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_2S \cdot (C_2H_3O)$	Gefunden
C	69.68	69.91 pCt.
H	5.81	6.07 „

Die aus dieser Base erhaltenen Azofarbstoffe färben Baumwolle nicht.

4. Einwirkung von Schwefel auf ψ -Cumidin.

Erhitzt man 3 bis 4 Theile ψ -Cumidin und 1 Theil Schwefel im Oelbade, so beginnt bei 185° eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung, welche nach etwa 10stündigem Erhitzen auf 185—195° aufhört. Aus der so erhaltenen Schmelze liessen sich zwei (wahrscheinlich

isomere) Basen auf folgende Weise isoliren: Versetzt man die Schmelze mit Alkohol, so löst sich der grössere Theil auf und es bleibt ein citronengelber, pulveriger Körper zurück, welcher in heissem Alkohol schwer löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen gelben Krystallwarzen abscheidet. Leichter erhält man die Krystalle aus heissem Benzol. Der Körper schmilzt bei 183° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2814 g Substanz gaben 0.7489 g Kohlensäure = 0.2042 g Kohlenstoff, 0.1713 g Wasser = 0.0190 g Wasserstoff.
 II. 0.2797 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand 17° C. 25 ccm Stickstoff = 0.02904 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	72.97	72.58	—	,
H	6.76	6.76	—	,
N	9.46	—	10.37	,
S	10.81	—	—	,

Von der alkoholischen Lösung der Schmelze wurde der Alkohol abdestillirt und das Basengemisch mit Schwefelsäure versetzt. Das erhaltene gelbe pulverige Sulfat wurde zur Entfernung des Cumidinsulfats mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, das zurückbleibende Sulfat aus Alkohol krystallisirt und aus dem krystallisirten Sulfat die Base in Freiheit gesetzt. Bei der Krystallisation derselben aus Alkohol schied sich zunächst die bei 183° schmelzende Base ab und darauf krystallirte in zu Warzen vereinigten Nadeln eine in heissem Alkohol leicht lösliche Base, welche aus verdünntem Alkohol in langen schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 125° anschiesst.

- I. 0.2623 g Substanz gaben 0.6977 g Kohlensäure = 0.1902 g Kohlenstoff und 0.1607 g Wasser = 0.0178 g Wasserstoff.
 II. 0.2308 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 16° C. 20 ccm Stickstoff = 0.0231 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	72.97	72.54	—	,
H	6.76	6.80	—	,
N	9.46	—	10.02	,
S	10.81	—	—	,

Mit der Aufklärung der Constitution der obigen Thiobasen sind wir beschäftigt.

Bonn a. Rh. und Berlin, im Februar 1889.