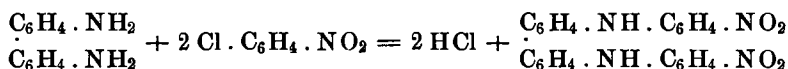


Di-*o*-nitrophenylbenzidin,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Fügt man zu einer Lösung von überschüssigem *o*-Chlornitrobenzol in absolutem Alkohol Benzidin, so tritt sofort eine tief dunkelrothe Färbung ein; zur Vollendung der Reaction wird die Flüssigkeit mehrere Stunden im Sieden erhalten. Der aus dem Reactionsproduct erhaltene Körper löst sich in absolutem Alkohol und fällt auf langsamen Zusatz von Wasser in büschelförmig gruppirten, spiessigen Krystallen aus. Am besten löst sich der Körper in Eisessig, aus dem er beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von etwas Alkali in feinen Nadeln zu erhalten ist. Wie die Analyse zeigte, war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

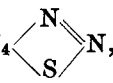


| | Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 67.60 | 67.41 pCt. |
| H | 4.23 | 4.49 » |
| N | 13.15 | — » |
| O | 15.02 | — » |

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach röthlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur eines Nitrites tief dunkelroth wird; der Schmelzpunkt liegt bei 240° .

185. P. Jacobson und E. Ney: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. IV.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einigen Monaten berichtete der Eine von uns über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Orthoamidophenylmercaptan¹⁾. Das Verhalten der schwefelhaltigen Verbindung erwies sich in dieser Reaction als ganz abweichend von dem Verhalten ihres sauerstoffhaltigen Analogons: des Orthoamidophenols. Der Process verläuft nicht unter Bildung einer normalen Diazoverbindung, sondern es entsteht eine anhydridartige Verbindung: das Phenylendiazosulfid, C_6H_4 

¹⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 3104.

in ähnlicher Weise, wie die Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthophenyldiamin zum Azimidobenzol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} N$, führt ¹⁾.

Wir haben seitdem eine Reihe von Homologen des Phenylendiazosulfids gewonnen; zu ihrer Darstellung bedurften wir der Homologen des Orthoamidophenylmercaptans (bezw. ihrer Anhydroverbindungen), von denen bisher nur ein Amidotolylmercaptan durch Hess ²⁾ auf dem wenig ergebnigen Wege der Reduction des entsprechenden Toluidinsulfosäurechlorids erhalten war. Die vortreffliche Methode A. W. v. Hofmann's, nach welcher aus Benzanilid durch Siedenlassen mit Schwefel die Benzenylverbindung des Amidophenylmercaptans gewonnen wird, auf die Benzoylderivate der Anilin-Homologen auszudehnen, bot wenig Aussicht auf Erfolg, da bei der hohen Reactionstemperatur ein Intactbleiben der Methylgruppen unter der Einwirkung des Schwefels kaum zu erwarten ist. In der That theilte kurz vor Beginn unserer Versuche E. Gudeman ³⁾ mit, dass die Darstellung von Thioanhydrobasen auf diesem Wege nicht gelungen sei; nur aus dem *o*-Benztoluidid wurde durch Einwirkung von Schwefel eine geringe Menge der entsprechenden Benzenylverbindung erhalten. Derselbe hat ferner die von dem Einen von uns angegebene Methode der Oxydation von Thioamiden, nach welcher viele Thioanhydrobasen in sehr glatter Weise erhalten werden konnten ⁴⁾, auf ihre Anwendbarkeit zur Gewinnung von Derivaten eines Amidoxylmercaptans geprüft. Zwar erhielt er die gewünschten Verbindungen auf diesem Wege, giebt aber an, dass die Ausbeute eine sehr geringe sei.

Wir haben mit dieser Methode bezüglich der Ausbeute bessere Erfahrungen als Gudeman gemacht. Durch Oxydation der Thioacetylverbindungen des *p*-Toluidins, des *m*-Xylidins und *ps*-Cumidins konnten wir die entsprechenden Aethenylverbindungen ⁵⁾ des Amido-

¹⁾ Auch für eine Verbindung aus der Classe der Amidophenole — das *m*-Diamido-*p*-Diphenol — ist ein ähnlicher Reactionsverlauf kürzlich von Kunze, (diese Berichte XXI, 3333) beobachtet worden (vgl. ferner Schütz ebenda 3531).

²⁾ Hess, diese Berichte XIV, 492.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2549.

⁴⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1067 und 1811; XX, 1895, XXI, 2624.

⁵⁾ Zur Gewinnung von Methenylverbindungen aus substituirten Thioformamiden ist die Methode, wie ich in Uebereinstimmung mit A. W. v. Hofmann (diese Berichte XX, 2261) hervorheben möchte, nicht geeignet. Es kann dies nicht befremden, da die Oxydation in alkalischer Lösung ausgeführt werden muss, Thioformanilid und seine Homologen aber in alkalischer Lösung viel leichter gespalten werden, als die substituirten Thioacetamide

tolyl-, Amidoxylyl- und Amidocumyl-mercaptans mit geringer Mühe in erheblicher Menge darstellen.

Darstellung von Derivaten der Homologen des Amidophenylmercaptans.

Die Gewinnung der zu unseren Versuchen als Ausgangsmaterial dienenden Thioacetylverbindungen geschah, wie in den früher beschriebenen Beispielen, durch Schmelzen der Acetylverbindungen mit Phosphorpentasulfid. Die gut getrocknete Acetylverbindung — erhalten durch 8—12stündiges Siedenlassen der Base mit überschüssigem Eisessig und Waschen des Reactionsproductes mit Wasser — wird mit $\frac{3}{5}$ ihres Gewichtes an Phosphorpentasulfid innig verrieben. Von diesem Gemenge stellt man sich eine grössere Menge auf einmal her, doch muss man dasselbe, wie in den früheren Mittheilungen schon öfter bemerkt wurde, zur Erzielung guter Ausbeuten, in kleinen Portionen verschmelzen, da bei längerer Dauer des Schmelzens, wie sie bei Anwendung grösserer Mengen unvermeidlich ist, ein Theil des Thioamids weiter verändert wird. Wir füllen daher das Gemenge in eine Reihe von Reagensröhrchen und erhitzen nun jedes einzelne unter fortwährendem Drehen und Schütteln über der Flamme nur so lange, bis der Inhalt grade vollkommen zusammengeschmolzen ist. Die Reagensröhrchen werden zertrümmert, der meist klebrige Inhalt durch Anspritzen mit etwas Alkohol aufgeweicht, in einer grossen Reibschale mit verdünnter Natronlauge übergossen und einige Zeit damit digerirt. Die alkalische Lösung wird filtrirt, und das in ihr enthaltene Thioamid durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Nach dieser ersten Behandlung mit Natronlauge ist die Schmelze hart genug geworden, um nun in der Reibschale zu Pulver zerstoßen werden zu können. Man wiederholt das Ausziehen mit Natronlauge noch 3—4 Mal und fällt die vereinigten alkalischen Filtrate mit Kohlensäure aus. In der Regel ist das so erhaltene Thioamid schon krystallinisch und rein genug, um direct für die Oxydation verwendet werden zu können. Nöthigenfalls löst man es noch einmal in Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung wieder mit Kohlensäure.

Von den in dieser Weise dargestellten Thioamiden war das Thioacetparatoluid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCS} \cdot \text{CH}_3$, schon von Bernthsen und Trompeter¹⁾ und von Wallach und Pannes²⁾ auf anderem Wege erhalten worden. Wir erhielten aus 200 g Acet-

und Thiobenzamide (vgl. A. W. v. Hofmann, diese Berichte X, 1097). Aus Thioformxylid konnte Gudeman trotzdem eine geringe Menge der entsprechenden Methenylbase erhalten. J.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1759.

²⁾ Diese Berichte XIII, 529.

toluid 92 g Thioacettoluid und fanden seinen Schmelzpunkt übereinstimmend mit der Angabe von Wallach und Pannes bei 131°. Das Thioacetylid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHCS} \cdot \text{CH}_3$, erhielt Gudeman, ebenfalls durch die Schwefelphosphor-Reaction und giebt den Schmelzpunkt 80° an; wir finden denselben beträchtlich höher, nämlich bei 94—95°; die Ausbeute betrug in unseren Versuchen fast genau 50 pCt. des angewendeten Acetylids (aus 250 g Acetylid 124 g Thioacetylverbindung).

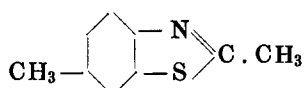
Eine Schwefelbestimmung ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 17.89 | 18.41 pCt. |

Das Thioacet-*ps*-Cumidid $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NHCS} \cdot \text{CH}_3$ ist noch nicht beschrieben worden; aus Alkohol schießt es in derben prismatischen Krystallen an; sein Schmelzpunkt liegt bei 114°. Aus 150 g Acetcumidid wurden 45 g Thioacetcumidid erhalten.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 16.61 | 16.89 pCt. |

Oxydation des Thioacettoluidids: 78 g Thioacettoluidid werden in einem Quantum Natronlauge gelöst, welches 160 g Natriumhydroxyd enthält; die auf 2½ Liter verdünnte Lösung wird zu 1560 ccm der 20 procentigen Kaliumferricyanid-Lösung gegeben. Nach dem Vermischen tritt sofort unter Abscheidung eines gelben Oeles der pyridinartige Geruch der Thioanhydrobasen auf. Man schüttelt die Flüssigkeit am nächsten Tage mit Aether aus, verjagt den Aether und destillirt das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf. Das Aethenylamidotolylyceraptan:



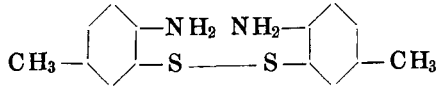
geht als schwach grünlich gefärbtes Oel über, das man in Aether aufnimmt und nach dem Trocknen der Lösung mit Kali und dem Verjagen des Aethers destillirt. Der Siedepunkt liegt bei 265° (corr.); die Ausbeute betrug 32 g.

Die Verbindung ist schon von Hess¹⁾ erhalten und durch ein Platindoppelsalz charakterisirt worden. Wir erhielten das Gold-doppelchlorid $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS} \cdot \text{HCl}$, AuCl_3 als einen schwachgelben Niederschlag, der aus mikroskopischen spiessförmigen Krystallen besteht und sich bei etwa 165° zu zersetzen beginnt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Au | 39.20 | 39.51 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XIV, 493.

Erhitzt man die Aethenylbase mit dem dreifachen Gewicht Kali und etwas Alkohol einige Stunden auf 180.—190°, so wird sie in Essigsäure und Amidotolylmercaptan gespalten. Leitet man durch die wässrige Lösung des Rohrinhalts nach Zusatz von etwas Ammoniak einen andauernden Luftstrom, so wird das Mercaptan allmählich vollständig zu dem Diamidoditolyldisulfid:



oxydirt. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in schwach grünlichgelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 89°. Seine Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 60.87 | 61.01 pCt. |
| H | 5.79 | 6.07 » |
| S | 23.21 | 23.28 » |

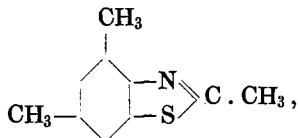
Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade liefert es eine Diacetylverbindung:

$$\begin{array}{c} \text{S} - \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{S} - \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array},$$

welche in Alkohol schwer löslich ist, daraus in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 204—206° schmilzt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 17.79 | 18.35 pCt. |

Oxydation des Thioacetylids: 110 g Thioacetylid werden in einer 190 g Natriumhydrat enthaltenden Menge Natronlauge gelöst; die auf 3 L verdünnte Lösung wird zu 1875 ccm der 20procentigen Ferricyankaliumlösung gegeben. Die weitere Verarbeitung geschah ebenso wie in dem eben beschriebenen Beispiel. Der Siedepunkt des schon von Gudeman in geringer Menge erhaltenen Aethenylamidoxylmercaptans,



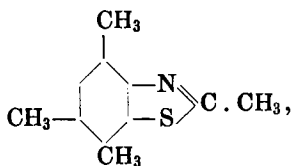
wurde bei 274° (corr.) beobachtet. Eine Schwefelbestimmung ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 18.10 | 18.47 pCt. |

Die Ausbeute betrug 35 g.

Oxydation des Thioacetumidids: 39 g Thioacetumidid wurden in 1 L 5procentiger Natronlauge gelöst, und diese Lösung zu 625 ccm der 20procentigen Ferricyanidlösung gegeben. Auf eine

Reinigung des Reactionsproductes durch Destillation mit Wasserdampf wurde in diesem Falle verzichtet, da schon das Aethenylamidoxylylmercaptan sich als nicht mehr ganz leicht flüchtig mit Wasserdämpfen erwiesen hatte. Nach 24stündigem Stehen wurde daher der entstandene Niederschlag filtrirt, und ihm die Base durch Digestion mit heisser verdünnter Salzsäure entzogen; beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung schied sich das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat des Aethenylamidocumylmercaptans in prächtigen Nadeln ab; durch Digestion mit Ammoniak wurde daraus die freie Base in einer Ausbeute von 23 g erhalten. Dieselbe erwies sich indessen als nicht ganz einheitlich; sie enthielt neben dem bei 62° schmelzenden Hauptbestandtheil eine geringe Menge einer höher schmelzenden Verbindung, von welcher sie durch Schmelzen bei 60—65°, Absaugen des geschmolzenen Antheils und Krystallisation des letzteren aus Alkohol befreit wurde. Diese höher schmelzende Beimengung ist nicht näher untersucht worden, ihre Bildung rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung des als Ausgangsmaterial benutzten technischen Cumidins her. Durch die Trennung war die Ausbeute an reinem Aethenylamido-*ps*-Cumylmercaptan,



auf 15 g herabgedrückt worden. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zolllangen, weissen, seideglänzenden Nadeln, besitzt einen unangenehmen Geruch, welcher an denjenigen des *ps*-Cumidins erinnert, und schmilzt bei 60—62°.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 16.78 | 16.63 pCt. |

Phenylendiazosulfid und seine Homologen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Aethenylverbindungen haben wir die entsprechenden Diazosulfide ohne vorherige Isolirung der Amidomercaptane in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Phenylendiazosulfid aus dem Benzenylamidophenylmercaptan¹⁾. Die Verbindungen dieser Gruppe bilden sich auf diesem Wege in vortrefflicher Ausbeute (etwa 60 pCt. der Theorie); sie zeichnen sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus, welche sich auch auf die durch Addition von einem Molekül Halogenalkyl entstehenden Derivate

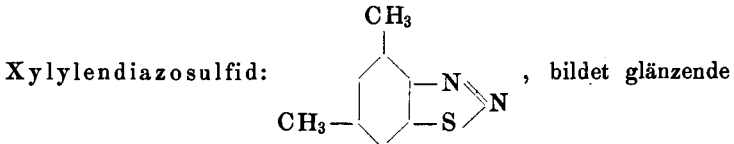
¹⁾ Diese Berichte XXI, 3105.

erstreckt. Da eine eingehendere Schilderung nächstens an anderem Orte gegeben wird, so möge hier nur ein kurzer Ueberblick Platz finden.

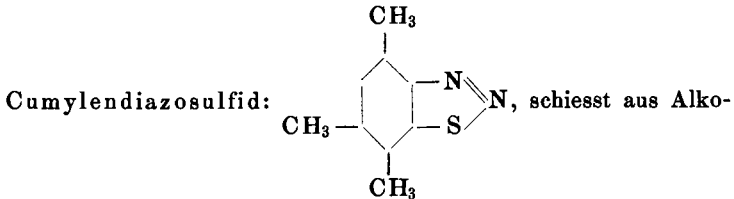
Das Toluylendiazosulfid,



krystallisirt in prächtigen farblosen, schiefwinkligen Tafeln und schmilzt bei 42—43°.



Nadeln vom Schmelzpunkt 37°.



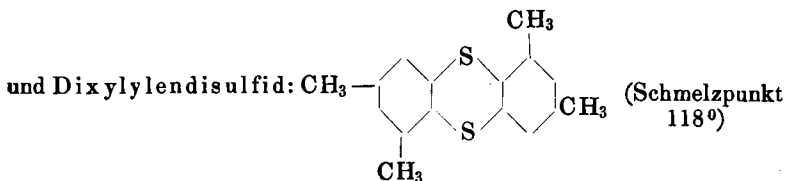
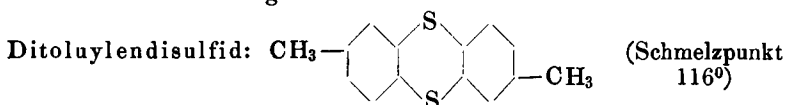
hol in prismatischen Krystallen an. Schmelzpunkt 85°.

Wie schon eingangs dieser Mittheilung hervorgehoben wurde, stehen unter den bekannten Verbindungsgruppen den Diazosulfiden in ihrer Constitution am nächsten die Azimidverbindungen. Die Körper beider Klassen sind als innere Anhydride von Diazoverbindungen aufzufassen und theilen mit einander die ausserordentliche Beständigkeit gegen solche Reagentien, welche bei eigentlichen Diazoverbindungen die Abgabe des Stickstoffs veranlassen. Sie unterscheiden sich wesentlich in ihrem Verhalten unter dem Einfluss höherer Temperaturen. Während die Azimide bei Temperaturen über 300° unzersetzt destilliren, gelingt die Destillation der Diazosulfide nur, wenn man die Siedetemperatur durch Anwendung des Vacuums unter 200° herabdrückt. Erhitzt man die Diazosulfide rasch in einem Röhrrchen über der freien Flamme, so scheinen sie, wie für das Phenylendiazosulfid schon in der ersten Mittheilung angegeben wurde, anfänglich zwar auch unzersetzt zu destilliren, bald aber findet eine von dem Auftreten einer Flamme begleitete plötzliche Verkohlung statt. Sorgt man indessen durch Anwendung eines Bades für eine langsame Erhitzung, so lässt sich bei Temperaturen zwischen 200 und 250° eine ruhige Zersetzung erzielen; es entweicht ein regelmässiger Strom von Stickstoff, nach dessen Aufhören sich aus dem Rückstand das Di-

phenylendisulfid: $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \langle \\ S \end{matrix} C_6H_4$, bzw. seine Homologen isoliren lassen. Die Reaction ist leicht verständlich; nach Abgabe des Stickstoffs bleibt aus einem Molekül Phenylendiazosulfid der zweiwerthige Rest: $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \langle \end{matrix}$ übrig, welcher sich mit einem gleichartigen zu einem Molekül Diphenylendisulfid vereinigt.

Das Diphenylendisulfid ist früher von Stenhouse¹⁾, Graebe²⁾ und von Friedel und Crafts³⁾ als Nebenproduct bei einigen complicirt verlaufenden Processen beobachtet worden. In obiger Reaction entsteht diese Verbindung, welche durch ihre dem Anthracen, Phenazin, Acridin und Thiodiphenylamin ähnliche Atomgruppierung ein erhebliches Interesse beansprucht, als Hauptproduct. Mit Hülfe des leicht darstellbaren Phenylendiazosulfids wird es daher möglich sein, die Substanz in grösserer Menge herzustellen und sie im Hinblick auf diese in ihrer Constitution sich andeutenden Beziehungen näher zu untersuchen.

Von ihren Homologen haben wir das



gewonnen. Diese Verbindungen stehen dem Diphenylendisulfid an Krystallisationsfähigkeit nach, übertreffen dasselbe aber durch die Schönheit und Intensität der Farbenreaction, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure liefern. Sie lösen sich zu einer prachtvoll königsblauen Flüssigkeit, deren Färbung auch bei sehr starker Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure noch ausserordentlich intensiv bleibt, während die violettrothe Lösung der Phenylenverbindung schon bei viel geringerer Verdünnung verblasst.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

1) Ann. Chem. Pharm. 149, 252.

2) Ann. Chem. Pharm. 179, 178.

3) Diese Berichte XVII, Ref. pag. 377.