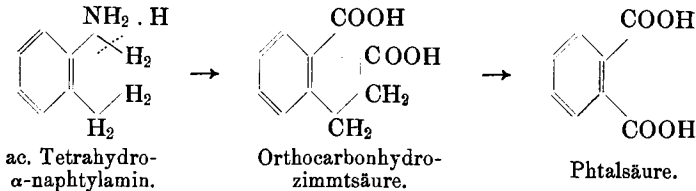


Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$
 H_2O 5.15

Gefunden
 5.65 pCt.

Orthocarbonhydrozimmtsäure ist übrigens nur die Begleiterin der als Hauptproduct gebildeten Phtalsäure, deren Entstehen allein schon die in der Ueberschrift aufgestellte Formel gerechtfertigt hätte.

Der Oxydationsprocess verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Aehnlichkeit des alicyclischen β - und α -Tetrahydronaphthylamins lässt sich — wie man sieht — bis in alle Einzelheiten verfolgen.

Berlin, im März 1889.

192. Arthur G. Green: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Februar 1887 entdeckte ich einen neuen Farbstoff¹⁾, welcher von der Firma Brooke, Simpson & Spiller in den Handel gebracht und unter dem Namen »Primulin« weit und breit bekannt geworden ist. Dieser Farbstoff, welcher Baumwolle ohne Beize anfärbt, besass die ihm allein zukommende Eigenschaft, in dieser Weise gefärbt der Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen fähig zu sein und so eine grosse Reihe beständiger Farben zu liefern.

Da das Primulin nicht patentirt war, so hat neuerdings eine Anzahl anderer Firmen seine Darstellung unternommen, und jetzt erscheint es auf dem Markt unter einer Menge verschiedener Namen, wie Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. Hierüber kann ich mich nicht beklagen, das ist eben eine Folge der starken Concurrnz, auf welche die chemischen Industriezweige angewiesen sind, aber ich hatte gehofft, dass sich das bekannte

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chemikerzeitung, Referate 1888, 145.

entgegenkommende Verhalten der deutschen Chemiker auch auf einen englischen Fachgenossen erstrecken und dass man mir wenigstens die Ausarbeitung des theoretischen Theiles meiner eigenen Entdeckung allein überlassen würde. Hierin aber scheine ich mich getäuscht zu haben, denn ich sehe zu meinem Erstaunen in dem Heft 3 dieser Berichte zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand, in welchem ein grosser Theil meiner Resultate veröffentlicht worden ist¹⁾. Ich sollte meinen, dass die Verfasser dieser Abhandlungen manches andere fruchtbare Feld eigener Forschung hätten auffinden können, ohne auf dasjenige hinüberzugreifen, welches unzweifelhaft das meinige war.

Ich bin während der letzten zwei Jahre beständig mit der Untersuchung der ganz neuen Körperklasse, zu der das Primulin gehört, beschäftigt gewesen, will mich aber gegenwärtig damit begnügen, die hauptsächlichsten Ergebnisse, zu denen ich gelangt bin, zu erörtern und die genauere Beschreibung der Arbeit für eine Mittheilung aufsparen, welche in dem Journal of the Chemical Society erscheinen wird.

Dehydrothiitoluidin, $C_{14}H_{12}N_2S$.

Um Verwechslungen vorzubeugen, acceptire ich den von Jacobsen für diese Verbindungen angewandten Namen. Meine Schlüsse bezüglich seiner Bildungsweise und Zusammensetzung stimmen vollständig mit denen von Jacobsen und Gattermann überein, deren Beobachtungen ich durchaus bestätigen kann. Beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel im Verhältniss von 4 Atomen des letzteren zu 2 Molekülen des ersteren findet ein Verlust von Schwefelwasserstoff statt, welcher genau mit der folgenden Gleichung stimmt:



Das Reactionsproduct ist jedoch nicht einheitlich, sondern es besteht zu etwa 50 pCt. aus Dehydrothiitoluidin, 40 pCt. Primulinbase und 10 pCt. von unverändertem Paratoluidin. Wird Schwefel in geringerem Verhältniss angewandt, so bleibt ein grösserer Theil des Toluidins unverändert, während Dehydrothiitoluidin noch das Hauptproduct bildet, begleitet von einer bedeutend verringerten Quantität Primulinbase und einer gewissen Menge Thiitoluidin. Zur Isolirung des Dehydrothiitoluidins aus der rohen Schmelze sind mehrere Methoden angewandt worden; die bequemste derselben besteht in der Extraction mit etwas verdünnter Salzsäure, Fällern mit Aetznatron, Destillation und Krystallisation aus Amylalkohol. Nach dieser Methode erhält man eine sehr gute Ausbeute an vollständig reiner Base, während bei alleiniger Anwendung der Krystallisation ohne vorhergehendes Destilliren ein reines Product nur mit Schwierigkeiten und

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XXII, 330; Gattermann, diese Berichte XXII, 422.

in geringer Menge erhalten werden kann. Ein anderer rascher Weg zur Isolirung der Base besteht darin, dass man das Doppelte von der theoretischen Menge Toluidin anwendet und zu der warmen Schmelze eine Mischung von Benzol und Ligroin setzt. Beim Abkühlen krystallisirt dann das Dehydrothiotoluidin aus und kann durch Destillation weiter gereinigt werden. Meine Analysen des Productes stimmen mit der Formel $C_{14}H_{12}N_2S$ überein:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden		
		I.	II.	III.
S	13.33	13.28	13.64	13.77 pCt.

Das Dehydrothiotoluidin ist eine sehr schöne Verbindung, es krystallisirt aus Amylalkohol in langen, gelblichen, irisirenden Nadeln. Es schmilzt bei 191° (uncorr.) und siedet fast ohne Zersetzung bei 434° (uncorr.) unter einem Druck von 766 mm. Es ist sehr leicht löslich in Essigsäure, ziemlich löslich in heissem Amylalkohol, weniger leicht in heissem Aethylalkohol; in siedendem Wasser löst es sich etwa im Verhältniss von 1:20000. Seine alkoholischen und wässerigen Lösungen zeigen eine schöne violettblaue Fluorescenz. Es löst sich in Salzsäure unter Bildung eines Dihydrochlorats, und auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelber Niederschlag des Monohydrochlorats. Bei der Absorption der Substanz durch die Haut entsteht eine heftige ekzemartige Entzündung; diese Beobachtung ist von Hofmann in Beziehung auf mehrere andere Schwefelverbindungen gemacht worden. Bei der Destillation über Zinkstaub erhält man Paratoluidin; beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure wird es zu einer Base von gänzlich veränderten Eigenschaften reducirt, zu deren Untersuchung ich bisher keine Zeit gefunden habe. Beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Schwefel entsteht Primulinbase.

Dass die Substanz nur eine Amidogruppe enthält, wurde durch eine titrimetrische Diazotirung bewiesen:

Menge des Natriumnitrits entsprechend 1 g der Base =

Ber. für $C_{14}H_{10}SN(NH_2)$		Gefunden		
		I.	II.	III.
	0.287	0.29	0.30	0.31 g

In den Versuchen II und III wurde die Diazotirung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von concentrirter Salzsäure ausgeführt.

Das Diazochlorid ist leicht löslich in Wasser, mit dem es eine gelbe Lösung bildet, die sich nicht leicht zersetzt.

Das Acetylderivat, $C_{14}H_{10}.S.N(NHCOCH_3)$, bildet weisse Platten oder kleine prismatische Krystalle, die bei 227° (uncorr.) schmelzen. Es ist wenig löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Das Dimethylderivat, $C_{14}H_{10} \cdot S \cdot N \cdot N(CH_3)_2$, wurde dargestellt durch Erhitzen der Base mit Methyljodid oder durch Erhitzen ihres salzsauren Salzes mit Methylalkohol. Es bildet gelbliche Platten vom Schmelzpunkt $195-196^\circ$ (uncorr.).

Das Trimethylammoniumjodid und -chlorid sind insofern sehr bemerkenswerth, als sie starke Färbekraft besitzen. Sie bilden sich zusammen mit dem Dimethylderivat beim Erhitzen von Dehydrothiitoluidin mit Methyljodid und Methylalkohol oder mit Methylalkohol und Salzsäure bei $150-200^\circ$. Das Chlorid und Jodid sind glänzende gelbe Pulver, die sich reichlich in Wasser lösen; diese Lösungen färben Wolle, Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle mit Leichtigkeit rein gelb genau in derselben Schattirung wie Auramin. Die Farbe auf Seide hat eine schön grüne Fluorescenz. Die Lösungen des Jodids und Chlorids geben auf Zusatz von Natronhydrat einen weissen flockigen Niederschlag des Hydroxyds, welcher sich wieder farblos auflöst (wahrscheinlich bildet sich das Natroxyd $C_{14}H_{10} \cdot S \cdot N \cdot N(CH_3)_3ONa$). Beim Neutralisiren mit Essigsäure oder Kohlensäure wird das weisse Hydroxyd daraus wieder gefällt. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das frisch gefällte Hydroxyd leicht wieder auf unter Bildung glänzender, gelber, krystallinischer Salze. Wird das Hydroxyd während weniger Stunden bei $80-90^\circ$ getrocknet, so verändert es vollständig seine Eigenschaften, indem es sich in das oben beschriebene Dimethylderivat vom Schmelzpunkt $195-196^\circ$ verwandelt.

Dehydrothiitoluidinmonosulfosäure,
 $C_{14}H_9NS(NH_2)(SO_3H)$,

wurde dargestellt durch langsamen Zusatz von rauchender Schwefelsäure (70 pCt. Schwefelsäureanhydrid) zu einer Lösung von Dehydrothiitoluidin in fünf Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure, indem die Temperatur unter 50° gehalten wurde. Die Mischung wurde in Wasser gegossen und die darin unlösliche gelbe Sulfosäure abfiltrirt und gewaschen. Sie wurde darauf in siedendem Wasser suspendirt und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das schwer lösliche Ammoniumsalz auskrystallisirt. Die Ausbeute an Ammoniumsalz war nahezu die theoretische. Bei der Analyse gab das trockene Ammoniumsalz folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3NH_4$		I.	II.	III.
S	18.9	18.56	18.7	18.58 pCt.

Die titrimetrische Diazotirung ergab:
 Menge des Natriumnitrits entsprechend 1 g des Sulfosalzes =

Ber. für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3NH_4$	Gefunden
0.205	0.210 g

Die freie Säure bildet kleine gelbe Nadeln mit 1 Molekül Wasser oder orangefarbene Blättchen mit 2 Molekülen Wasser. Sie ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Gut krystallisirt wurde sie erhalten beim Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu ihrer heissen ammoniakalischen Lösung; beim Abkühlen fällt sie dann langsam aus.

Eine Bestimmung des Moleculargewichts der getrockneten Säure durch alkalimetrische Titration ergab:

Ber. für $C_{14}H_9SN(NH_2)SO_3H$	Gefunden
M 320	322.6 g

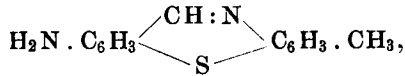
Da diese Sulfosäure die niedrigst sulfonirte Verbindung war, die erhalten werden konnte, so ist damit das Moleculargewicht der Base zweifellos festgestellt. Die Salze der Sulfosäure sind grösstentheils farblos und ziemlich löslich in Wasser, welchem sie eine violettblaue Fluorescenz ertheilen. Sie haften nicht auf Baumwolle. Die am meisten charakteristischen Salze sind das Ammonium- und das Kupfersalz. Das erstere krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in kleinen farblosen Plättchen, die sich nur wenig in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen. Das Kupfersalz ist ein unlöslicher, dunkel rothbrauner Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Kupfersulfat zu einem löslichen Salz der Säure setzt.

Die Diazosäure ist ein gelber, unlöslicher Niederschlag, sie ist ausserordentlich beständig und wird selbst bei langem Kochen mit Wasser nicht verändert.

Constitution des Dehydrothiolumidins.

Durch die vorher beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass der Base die Formel $C_{14}H_{10}NS(NH_2)$ zukommt. Es ist wahrscheinlich, dass das erste Product der Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin das Diamidoditylsulfid (Thiolumidin) ist und dass dieses durch Elimination von 4 Wasserstoffatomen Dehydrothiolumidin liefert. Da eines der Stickstoffatome nitrilartigen Charakter besitzt, während sich das andere in Form von Amid vorfindet, so geht daraus hervor, dass von den 4 austretenden Wasserstoffatomen 2 aus der Amidgruppe herstemmen müssen und die andern 2 aus einer Methylgruppe oder aus einem Benzolkern. Die letztere Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich und wird durch die Thatsache widerlegt, dass die Base die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff oder Brom zu vereinigen und daher eine ungesättigte doppelte Bindung enthalten muss. Wir sind in Folge dessen zu der Annahme gezwungen, dass die Condensation unter Austritt von 4 Wasserstoffatomen aus einer Amido-

gruppe und einer Methylgruppe stattgefunden hat. Die einzige Formel, welche diesen Bedingungen Rechnung trägt, ist die folgende:



und ich bin daher der Ansicht, dass sie die Constitution der Verbindung darstellt.

Primulinbase.

Gattermann nimmt an, dass diese Verbindung, welche sich gleichzeitig mit Dehydrothiolumidin bildet, von diesem letzteren sich ableitet durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Schwefel. Meine Versuche über die Constitution dieser Base sind noch nicht genügend vollständig, um mich in den Stand zu setzen, irgend welche definitiven Ansichten in Betreff ihrer Constitution auszusprechen, ich will mich daher gegenwärtig damit begnügen, zu constatiren, dass eine Reihe von Betrachtungen und insbesondere die alkalimetrische Titration der Monosulfosäure deutlich zeigen, dass das Primulin mindestens 28 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Zum Schluss spreche ich Hrn. F. Evershed für seine Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Atlas Works, Hackney Wick, London.

193. O. Pohl: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Arsentrioxyd.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Auf Anregung von Dr. Rayman, welcher seiner Zeit eine Arbeit über die Wechselwirkung des Arsentrisulfids mit Benzoylchlorid veröffentlichte, stellte ich Versuche an, ob auch das Arsentrioxyd auf Acetyl- und Benzoylchlorid reagirt und in welcher Weise.

Das Arsentrioxyd löst sich im Acetylchlorid beim Erwärmen auf.

In dem bei 130—135° übergegangenen Antheile ist das Verhältniss As : Cl = 1 : 3,6; daraus folgt, dass in jener Fraction, wenigstens zum Theil, eine Verbindung von Arsenchlorür mit Acetylchlorid vorhanden war, analog jenen Verbindungen, die Casselmann¹⁾ und

¹⁾ Casselmann, Ann Chem Pharm. 98, 235.