

punkt, der bei beiden im offenen Becherglas bei 236° , in Roth's Apparat bei 248° lag. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz bestätigten ferner die Formel $C_7H_5NO_4$:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_7H_5NO_4$	I.	II.	
C	50.30	50.43	—	
H	2.99	3.40	—	>
N	8.38	—	8.50	>

Die Benzoësäure konnte durch die fractionirte Krystallisation nicht völlig rein erhalten werden, sondern zeigte stets einen etwas zu hohen Schmelzpunkt, jedenfalls von geringen Mengen von Isocinchonmeronsäure herrührend. Die Krystallmasse wurde deshalb im Sandbade der Sublimation durch Fliesspapier unterworfen, wobei die Säure in glänzend weissen, langen, feinen Nadeln erhalten wurde. Dieselbe charakterisirte sich als Benzoësäure durch den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt von 123° (in Roth's Apparat). Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_7H_6O_2$.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
C	68.85	68.74 pCt.
H	4.92	5.10 >

Es sei für die Constitution der Stilbazolbase nach darauf hingewiesen, dass der Nachweis der mittleren doppelten Bindung durch die Addition von H, Br und $C_2H_3O_2$ erbracht ist.

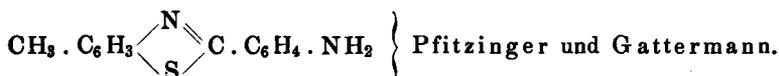
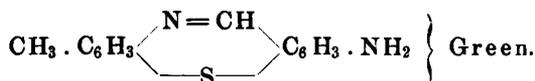
Kiel, im Februar 1889. Neues chemisches Institut.

219. W. Pfitzinger und L. Gattermann: Zur Constitution des Primulins.

(Eingegangen am 17. April.)

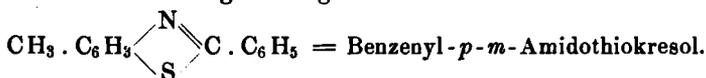
In No. 65 der »Abstracts of the proceedings of the Chemical Society« p. 46, sowie in No. 13 der Chemiker-Zeitung vom 13. April finden wir eine Mittheilung des Hrn. A. G. Green über »Die Constitution von Primulin und verwandten Schwefelverbindungen«, welche uns veranlasst, schon jetzt unsere Versuche über den gleichen Gegenstand mitzutheilen. Es sei im Voraus bemerkt, dass dieselben uns zur Aufstellung einer anderen Constitutionsformel als der von genanntem Forscher geführt haben. Während nämlich Green annimmt, dass im sogenannten »Dehydrothiolutidin« (vergl. diese Berichte XXII, 330,

422, 580) das Schwefelatom mit je einem Kohlenstoffatom zweier Benzolkerne, wie z. B. im Phenylsulfid, verbunden sei, sind wir sowohl durch die Spaltung, sowie besonders durch eine unzweideutige Synthese eines einfachen Derivates jener Base zu der Annahme gezwungen, dass das Schwefelatom nur mit einem Kernkohlenstoffatom und andererseits mit dem Kohlenstoffatom der Seitenkette eines zweiten Benzolrestes in Verbindung steht. Der Unterschied zwischen unserer Auffassung und derjenigen Green's tritt am deutlichsten zu Tage, wenn wir beide Constitutionsformeln einander gegenüberstellen.



Zur Bekräftigung unserer Ansicht lassen wir die experimentellen Belege folgen.

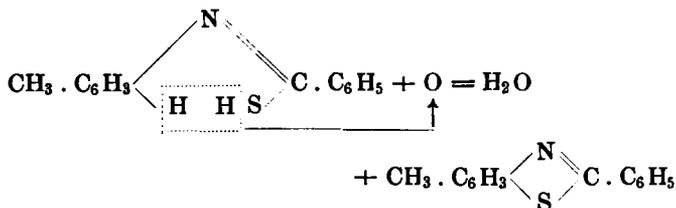
Wie der Eine von uns bereits in diesen Berichten (XXII, 422) mitgeteilt hat, erhält man durch Diazotiren des Dehydrothiolutidins in siedender alkoholischer Lösung einen bei 118° schmelzenden, in langen, farblosen Nadeln krystallisierenden, schwach basischen Körper, welcher aus jenem durch Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff entstanden ist. Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Substanz sei bemerkt, dass derselbe nach wiederholtem Umkrystallisiren grösserer Substanzmengen, als sie früher zur Verfügung standen, etwas höher, nämlich bei 122—123°, gefunden wurde. Unserer Auffassung nach wäre dieser Verbindung die folgende Constitution zuzuschreiben:



Diese gehörte demnach einer Körperklasse an, welche nach A. W. Hofmann durch Erhitzen von Säureaniliden mit Schwefel (diese Berichte XII, 2359), nach P. Jacobson durch Oxydation von Thioaniliden mit rothem Blutlaugensalz (diese Berichte XIX, 1068), sowie schliesslich durch innere Anhydridbildung aus säuresubstituirten Orthoamidothiophenolen gewonnen werden kann. In der That ist ein Körper von gleichen Eigenschaften bereits von Hess (diese Berichte XIV, 493) nach letzterer Methode aus *p-m*-Amidothiokresol und Benzoylchlorid dargestellt. Den unzweideutigen Beweis der Identität dieser zwei Substanzen haben wir fernerhin dadurch gebracht, dass wir die nach der Methode von Jacobson synthetisch dargestellte Base mit der unsrigen verglichen und dieselbe der charakteristischen Spaltung durch Schmelzen mit Aetzkali unterwarfen.

Synthese der amidfreien Thiobase nach Jacobson.

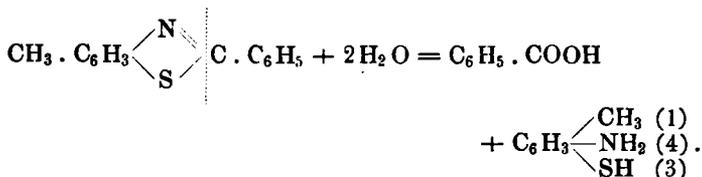
Nach der Methode dieses Forschers musste unsere Base durch Oxydation des *p*-Thiobenztoluids nach folgender Gleichung zu erhalten sein:



Das Thiobenztoluid stellten wir uns dar, indem wir *p*-Benztoluid in sein Imidchlorid überführten und auf dieses in Benzollösung Schwefelwasserstoff einwirken liessen. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich grosse, glänzende, gelbe Krystalle abgeschieden, welche sich durch den bei 128° liegenden Schmelzpunkt mit dem bereits bekannten *p*-Thiobenztoluid identisch erwiesen. Zur Oxydation wurde die in Natronlauge gelöste Substanz in eine Ferricyankaliumlösung eingegossen, wobei sich sofort ein flockiger Niederschlag ausschied, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° erhalten wurde. Schmelzpunkt, Krystallform, sowie alle sonstigen Eigenschaften erwiesen die auf die beschriebene Weise synthetisch erhaltene Substanz als vollkommen identisch mit der aus dem Dehydrothiitoluidin gewonnenen.

Spaltung der amidfreien Thiobase.

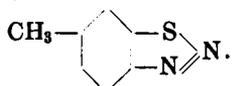
Als weiterer Beleg für die von uns aufgestellte Constitution der Base konnte deren Spaltung in der Kalischmelze dienen, welche nach A. W. Hofmann nach folgender Gleichung verlaufen musste:



Wir fügten zu diesem Zwecke zu 5 g in einem Reagenzglase geschmolzenen Aetzkalis 2.3 g der aus Dehydrothiitoluidin gewonnenen und sorgfältig gereinigten Base. Dieselbe schwimmt anfangs als ölige Schicht auf dem Kali und geht bei fortgesetztem Erwärmen und Umschütteln plötzlich in Lösung, wobei die ganze Masse momentan krystallinisch erstarrt. Aus der klaren, wässrigen Lösung der Schmelze wird durch überschüssige Salzsäure ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher mit Aether aufgenommen und aus Wasser

umkrystallisirt in Form farbloser Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen nach der Sublimation bei 122.5° und gaben sich auch durch alle übrigen Eigenschaften als Benzoësäure zu erkennen.

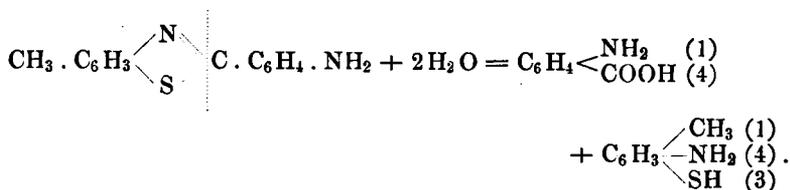
Aus der sauren Lösung fiel durch doppeltkohlensaures Natrium ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher ohne Zweifel das freie Amidothiokresol darstellte. Wegen der leichten Zersetzlichkeit desselben zogen wir es vor, dasselbe nicht als solches zu isoliren, sondern durch Ueberführung in sein Diazosulfid nach P. Jacobson zu charakterisiren. Die saure Lösung wurde zu diesem Zwecke unter Eiskühlung so lange mit Nitrit versetzt, bis dieselbe auf Jodkaliumstärkepapier reagirte. Es schied sich dabei ein Oel ab, welches jedoch bald krystallinisch erstarrte und aus Ligroin in grossen schiefwinkligen Tafeln vom Schmelzpunkt 42—43° anschoss. Ein Körper, welcher unserer Anschauung nach mit diesem identisch sein musste, ist kürzlich von P. Jacobson und E. Ney (diese Berichte XXII, 910) beschrieben. Derselbe hat die folgende Constitution:



In der That stimmen Schmelzpunkt, Krystallform, Geruch, Verhalten beim Erhitzen, Farbenreaction des hierbei entstehenden Disulfids u. s. w. vollkommen mit einander überein. So zeigt z. B. unser Körper den für die Diazosulfide charakteristischen, süsslichen, Nitrobenzol ähnlichen Geruch; beim Erhitzen auf ca. 250° giebt er Stickstoff ab und liefert dabei ein Disulfid, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig königsblauer Farbe löst. Die nach unserer Constitutionsformel zu erwartenden Spaltungsproducte sind also thatsächlich entstanden.

Spaltung des Dehydrothiitoluidins.

Das Dehydrothiitoluidin musste sich als Amidoderivat der eben behandelten Base bei der Kalischmelze in *p*-Amidobenzoësäure und das gleiche Amidothiokresol spalten:



Die Spaltung wurde in folgender Weise vorgenommen: In einem Silbertiegel wurden 10 g der Base mit 25 g Kali bei einer Temperatur von 250—270° so lange geschmolzen, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser klar löste. Die alkalische Lösung wurde dann mit

Kohlensäure gesättigt, wobei sich ein Theil des Amidthiokresols ausschied, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure in das bei 42—43° schmelzende Diazosulfid übergeführt wurde.

Das Filtrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht, ausgeäthert und der ätherischen Lösung die Amidobenzoësäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Wir erhielten so eine Säure, welche aus Wasser in langen, farblosen, bei 182—183° schmelzenden Nadeln krystallisirte und sich durch alle chemischen Reactionen als Amidosäure erwies. Eine Probe reiner *p*-Amidobenzoësäure schmolz an unserem Thermometer bei der gleichen Temperatur. Also auch hier sind die unserer Constitutionsformel entsprechenden Spaltungsproducte nachgewiesen.

Sind die von uns erzielten Resultate nun nicht etwa auch mit der Green'schen Formel vereinbar! Was zunächst die Kalispaltung anbelangt, so lässt sich diese zwar auf dem Papiere unter Zugrundelegung dieser Formel erklären; allein wenn man bedenkt, wie fest der Schwefel im Phenylsulfid und davon derivirenden Körpern — und zu diesen müssten wir doch einen Körper von der Green'schen Constitutionsformel rechnen — gebunden ist, wie glatt die Kalispaltung nur die zwei oben beschriebenen Körper liefert, während dieselbe bei der von Green angenommenen Structur aller Wahrscheinlichkeit nach auch noch nach anderen Richtungen verlaufen würde, so machen bereits diese Erwägungen jene Formel zu einer sehr unwahrscheinlichen. Völlig unhaltbar wird dieselbe, wenn wir unsere Synthese der amidfreien Base heranziehen. Wir sind dabei von einem Körper ausgegangen, welcher nachgewiesenermaassen das Schwefelatom in Bindung mit einem Kohlenstoffatom der Seitenkette enthält, was in directem Widerspruche zu der Green'schen Formel steht.

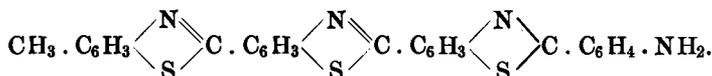
Spaltung der Primulinbase.

Die Aufklärung der Constitution der wahren Primulinbase ist uns wegen der äusserst schwierigen Reinigung derselben noch nicht vollständig gelungen. Immerhin haben sich aber bereits einige wichtige Anhaltspunkte für dieselbe gewinnen lassen, und zwar ebenfalls durch die oben mit Erfolg angewandte Kalischmelze. Wie bereits beschrieben wurde 1 Thl. der Base mit 2½ Thln. Kali so lange im Silbertiegel bei einer Temperatur von 250—270° geschmolzen, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser klar auflöste. Die alkalische Lösung wurde dann mit Salzsäure stark angesäuert und so lange mit Nitrit versetzt, bis die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier eintrat. Es entstand dabei ein beträchtlicher gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt eine Diazoverbindung gelöst, welche mit β -Naphtol einen gelbrothen Farbstoff lieferte und demnach einer Amidosäure, höchst wahrscheinlich der *p*-Amidobenzoësäure entstammte. Wir sind damit beschäftigt, aus

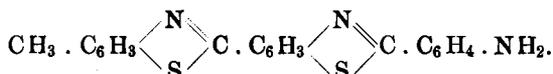
diesem durch Reduction nach der Methode von O. N. Witt die Amidosäure zurückzugewinnen. Der auf dem Filter bleibende Rückstand bestand aus einem in Soda löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Letzterer krystallisirte aus Ligroin in den für das bereits oben beschriebene Diazosulfid charakteristischen Tafeln vom Schmp. 42—43° und erwies sich auch in allen sonstigen Eigenschaften mit diesem identisch.

Der in Soda lösliche Theil wurde durch Säuren wieder ausgefällt, konnte jedoch noch nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen lieferte derselbe unter reichlicher Gasentwicklung und Verkohlung ein Destillat, welches stark nach Schwefelverbindungen roch und sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für das Diphenylendisulfid charakteristischen Farbe löste, so dass in dem alkalilöslichen Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die Carbonsäure des Phenylendiazosulfides vorliegt.

Die Entstehung der Primulinbase kann man sich nun auf zwei verschiedene Weisen denken. Da das Dehydrothiolutidin wie das *p*-Toluidin eine Methyl- und eine Amidogruppe enthält, so könnten sich zwei Moleküle desselben bei Gegenwart von Schwefel in der gleichen Weise condensiren, wie dies zwischen zwei Molekülen *p*-Toluidin zu Dehydrothiolutidin erfolgt:



Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass eine analoge Condensation zwischen einem Molekül Dehydrothiolutidin und einem Molekül *p*-Toluidin eintritt:



Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten herbeizuführen. Es sei darauf hingewiesen, dass beide Formeln in gleich guter Weise das Auftreten der 3 erwähnten Spaltungsproducte erklären.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass die Moleculargrösse der Primulinbase noch höher ist, als obigen beiden Formeln entspricht. Da auch diese eine Methyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind wiederum die Bedingungen zu einer erneuten Condensation vorhanden.

Elberfeld, 15. April 1889.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.