

Weiss, Dr. Ludwig, Königshof (durch J. Ginsberg und M. Freund);

Ohnmais, Dr. Carl, Palm'scher Bau, } (durch G. Krüss und
Esslingen a./N., } F. W. Schmidt);

Müller, Jens, Arcisstr. 1, München, }
Neger, Franz, Arcisstr. 1, München (durch H. v. Pechmann und A. Jonas);

Aronson, Dr. med., Hans, Reinickendorferstr. 32, Berlin N. (durch P. Ehrlich und S. Gabriel).

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

388. Otto Kym: Ueber Thioderivate einiger aromatischer Amine.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor einiger Zeit ¹⁾ mitgetheilt habe, entsteht bei der Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf β -Dinaphtylamin ganz überwiegend das Thiodinaphtylamin von Chr. Ris ²⁾ (dargestellt aus Dinaphtylamin und Schwefel) und in sehr geringer Menge eine isomere Thioverbindung.

Bei der Anwendung von einfach Chlorschwefel tritt das Ris'sche Thioamin völlig untergeordnet auf und es bilden sich in der Hauptsache zwei isomere Dithio- β -dinaphtylamine.

Nun war von Interesse, das Verhalten auch des Methyl- und Aethyl- β -dinaphtylamins dem Schwefel, sowie dem einfach und zweifach Chlorschwefel gegenüber kennen zu lernen — und zwar noch besonders deshalb, weil das Thioproduct aus Methylidiphenylamin mit zweifach Chlorschwefel und das Methylirungsproduct des Thiodiphenylamins, nach E. Holzmann ³⁾, nicht identische sondern isomere Körper sind, während doch bei der Reaction des zweifach Chlorschwefels und des Schwefels mit dem Diphenylamin selbst nur ein und dasselbe Thiodiphenylamin gebildet wird.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2807.

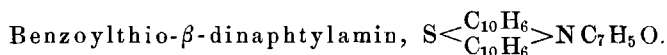
²⁾ Diese Berichte XIX, 2241.

³⁾ Diese Berichte XX, 2064.

Nach den bezüglichen Versuchen bespreche ich einige Thioderivate des Phenyl- α - und Phenyl- β -naphtylamins.

Ich habe übrigens schon früher (l. c.) des Acetylthio- β -dinaphtylamins gedacht, welches aus dem Thio- β -dinaphtylamin und Dithio- β -dinaphtylamin (blättrige Modification) mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde.

Hier nun zunächst erwähne ich auch, weil doch kein besserer Anlass sein wird, das



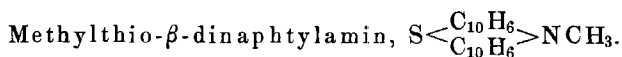
Benzoësäureanhydrid und Thio- β -dinaphtylamin wirken bei 135 bis 130° nur wenig auf einander ein; weshalb höher, schliesslich zwei Stunden auf 210° erhitzt wurde. Reactionsproduct braun, dünnflüssig und nach dem Erkalten dunkelgrünlich-braun, fest und krystallinisch. Dasselbe ist mit warmer Sodalösung und mit Wasser extrahirt (Wegschaffung von Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid), dann gepulvert, getrocknet und von färbender Substanz durch etwas kaltes Benzol befreit worden. Rückstand gelbes, krystallinisches Pulver. Durch kochendes Benzol ging es leicht in Lösung. Diese schied mit Petroläther einige dunkle Flocken aus und aus dem heissen Filtrat davon krystallisirten, nach Zugabe von mehr Petroläther, in reichlicher Menge dunkelgelbe, ziemlich dicke, zu Warzen vereinigte Nadeln. Die Krystalle wurden aus etwas heissem Benzol, unter reichlichem Alkoholzusatz, schliesslich auch unter Hinzunahme von Thierkohle, wiederholt umkrystallisirt und so von ganz heller Farbe erhalten. Schmelzpunkt constant 196—197°.

Die Analyse stimmte auf das Benzoylthiodinaphtylamin, $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NOS}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.40	80.28 pCt.
Wasserstoff	4.22	4.49 »

Das Benzoylthio- β -dinaphtylamin bildet blassgelbe, fast weisse, ziemlich derbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Löst sich: spurenweise in kaltem, wenig in kochendem Alkohol oder Aether, reichlich in kaltem und sehr leicht in heissem Benzol, so gut wie nicht in Petroläther.

Noch unbekannt war das



10 g Thio- β -dinaphtylamin vom Schmelzpunkt 236° wurden mit 5 g Jodmethyl (gleichmolekulare Menge 4.74 g) und 12 ccm Methylalkohol 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Versuchsrohr enthielt starken Druck. Reactionsproduct eine graugelbe, blättrig-krystallinische, lockere, gelbe Mutterlauge ein-

schliessende Masse. Dieselbe ist unter Nachwaschen mit Alkohol abgesehen, dann durch anhaltendes Kochen mit viel Benzol gelöst worden. Beim Erkalten krystallisirten reichlich kleine, citronengelbe Blättchen aus, vom Schmelzpunkt $274-276^{\circ}$ (Substanz der Schmelzprobe hier und später in das auf 260° erhitze Paraffinbad eingetaucht), welche, nach wiederholter Krystallisation aus heissem Benzol und Kochen mit Thierkohle, schliesslich um circa 10° höher und völlig constant schmolzen.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbefund stimmten auf die erwartete Methylverbindung: $C_{21}H_{15}NS$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.51	80.79 pCt.
Wasserstoff	4.79	5.05 »
Schwefel	10.23	10.46 »

Das Methylthiodi- β -naphthylamin bildet meistens feine, citronengelbe Blättchen, mitunter jedoch krystallisirt es aus sehr langsam erkaltenden Lösungen in feinen Nadelchen gleicher Farbe. Schmelzpunkt $284-285^{\circ}$. (Versuchsausführung s. o.) Gerade vor dem Schmelzen tritt starke Bräunung ein.

Löst sich: fast nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Alkohol; desgleichen sehr wenig in kaltem Benzol und Toluol; in ersterem bei Siedhitze nicht reichlich, in zweitem reichlich.

Methylthiodi- β -naphthylamin verhält sich zur concentrirten Schwefelsäure dem Thiodinaphtylamin ähnlich. Die Säure wird anfangs nur schwach violett gefärbt, nach und nach stärker. Auf Zusatz von etwas Salpetersäure weicht das Violett sofort intensivem Tiefblau.

Methyl- β -dinaphtylamin und Schwefel.

3 g Methyl- β -dinaphtylamin ¹⁾ vom Schmelzpunkt $123-124^{\circ}$ und 0.68 g Schwefel (molekulare Menge; Molekül des Schwefels gleich S_2

¹⁾ Nach Ris (diese Berichte XX, 2619) soll diese Methylverbindung nahezu farblose Nadeln bilden und bei $139-140^{\circ}$ schmelzen. Ich habe rein weisse glänzende Nadelchen erhalten, aber ihren Schmelzpunkt nie höher als $123-124^{\circ}$ gefunden.

Zuerst bereitete ich das methylirte Amin aus β -Dinaphtylamin mit Jodmethyl unter Hinzunahme von Holzgeist (Versuchstemperatur 150°), später, nach Ris, ohne diesen.

Ersteres Verfahren liefert bessere Ausbeuten, doch sind die Präparate völlig identisch.

Eine Analyse ergab auf die Methylverbindung $(C_{10}H_7)_2NCH_3$ stimmende Werthe:

Kohlenstoff und Wasserstoff:	berechnet 89.04 und 6.01,
	gefunden 89.42 und 6.24 pCt.

gesetzt) wurden im Oelbad langsam erhitzt. Bei etwa 130° klare, dunkelgelbe Schmelze. Schwefelwasserstoff begann erst bei 230° sich lebhaft zu entwickeln. 240° sind nicht überschritten worden. Nach circa 5 Stunden bei dieser Temperatur nahm die Schwefelwasserstoffentwicklung stark ab, ohne völlig aufzuhören. Ich liess nun erkalten. Die dunkelbraun gewordene Schmelze erstarrte zu harter, amorpher, grünlichbrauner Masse. Diese löste sich leicht in kochendem Cumol und krystallisirte daraus in noch stark gefärbten, büschlig gruppirten, mangelhaft ausgebildeten Blättchen. Durch Auskochen mit etwas Weingeist, wiederholte Krystallisation aus heissem Cumol, unter Mit-anwendung von Kohle, und zuletzt aus Benzol erhielt ich kleine, glänzende, citronenfarbige Blättchen mit dem festen Schmelzpunkt $284-285^{\circ}$ und überhaupt sämmtlichen Eigenschaften, welche dem vorhin beschriebenen Methylthio- β -dinaphtylamin zukommen. Auch das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und zu Salpetersäure stimmte völlig überein.

Hiernach entsteht aus Methyl- β -dinaphtylamin und Schwefel derselbe Körper wie beim Methyliren des Thio- β -dinaphtylamins.

Noch sei erwähnt, dass in den verschiedenen Mutterlaugen (s. o.) keine andere gut charakterisirte Substanz zu entdecken war.

Methyl- β -dinaphtylamin und a) zweifach Chlorschwefel,
b) einfach Chlorschwefel.

a) Durch eine benzolische Lösung des zweifach Chlorschwefels entsteht in einer kalt gehaltenen gleichen Lösung von Methyl- β -dinaphtylamin sofort ein grauschwarzer, nach Zusatz allen Chlorschwefels (gleichmolekulare Menge) recht beträchtlich gewordener Niederschlag.

Derselbe löste sich nicht in kochendem Benzol; färbte sich auf Zusatz von etwas Ammoniak gelb und wurde nun durch kochendes Benzol und relativ leicht durch kochendes Cumol aufgenommen. Hellgelb gefärbte Lösungen. Beim Erkalten schossen kleine lichtgelbliche Blättchen an, welche, nach dem Auswaschen mit Weingeist und Trocknen, bei 284.5° schmolzen. Nochmalige Krystallisation änderte den Schmelzpunkt nicht.

Hiernach und gemäss der übrigen Eigenschaften (einschliesslich bekannte Farbenreactionen) hatte sich das schon mehrfach erwähnte Methylthio- β -dinaphtylamin gebildet. Ausbeute sehr gut.

Eine andere wohl charakterisirte Substanz war nicht aufzufinden.

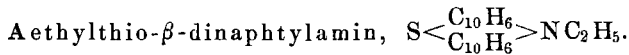
b) Benzolische Lösung des einfach Chlorschwefels wurde bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu gleichnamiger Lösung des Methyl-di- β -naphtylamins (gleichmolekulare Mengen) gesetzt. Gelb- dann Grünlichgelbfärbung, worauf sich schliesslich — rasch zunehmend —

dunkelgrünliche Flocken ausschieden. Auch dieser Niederschlag löste sich erst nach der Behandlung mit Ammoniak in heissem Benzol. Die Lösung krystallisirte in hellgelblichen bis gelblichgrünlichen Blättchen oder bei sehr langsamem Erkalten event. in büschlig vereinigten Nadelchen, denen nach mehrfach wiederholter Krystallisation der feste Schmelzpunkt $284-285^{\circ}$ zukam. Ganzer Habitus des Präparats derjenige des Methylthio- β -dinaphtylamins.

In der That bestätigte eine Schwefelbestimmung das Vorhandensein dieses Thiokörpers $S(C_{10}H_6)_2NCH_3$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.23	10.49 pCt.

Ein Dithioderivat liess sich nicht nachweisen, obschon bei der Reaction des β -Dinaphtylamins mit einfach Chlorschwefel sogar zwei somere Dithio- β -dinaphtylamine, neben nur wenig Monothioverbindung, gebildet worden waren.



10 g Thio- β -dinaphtylamin, 5.3 g Aethyljodid (berechnete molekulare Menge 5.21 g) mit 12 ccm Alkohol wurden 5 Stunden auf 160° erhitzt.

Das Versuchsrohr enthielt eine von gelber Flüssigkeit durchsetzte harte, gelbgraue, krystallinische Masse. Ist mit etwas Alkohol gewaschen, dann mit Benzol erhitzt worden. Bloss spurenweise schwarzer Rückstand. Lösung gelbgrün und nach dem Kochen mit Thierkohle gelb. Sie schied sehr reichlich krystallinische Flocken aus. Wurden mehrmals aus heissem Cumol, schliesslich aus Benzol krystallisirt und zeigten nun den festen Schmelzpunkt $212-213^{\circ}$.

Im Filtrat von den krystallinischen Flocken fand sich noch etwas unverändertes Thio- β -dinaphtylamin.

Die Analyse der Verbindung vom Schmelzpunkt $212-213^{\circ}$ stimmte auf ein Aethylthiodinaphtylamin.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.73	81.01 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.34 »

Das Aethylthio- β -dinaphtylamin bildet kleine büschlige, hellgelbliche Nadelchen. Löst sich: fast nicht in kaltem, nur sehr wenig in kochendem Weingeist, in Benzol und Cumol in der Kälte ziemlich reichlich, beim Erhitzen leicht bezw. sehr leicht.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch die äthylirte Thioverbindung violett und auf Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure tiefblau.

Aethyl- β -dinaphtylamin¹⁾ und a) zweifach Chlorschwefel
b) einfach Chlorschwefel.

Moleculare Mengen und im Ganzen auch Versuchseinzelheiten wie bei der Reaction obiger Sulfochloride mit dem Methyl- β -dinaphtylamin.

a) Die benzolische Lösung von zweifach Chlorschwefel bewirkte in einer gleichnamigen verdünnten kalten Lösung des Aethyl- β -dinaphtylamins Braunfärbung, dann Ausscheidung einiger dunkler Flocken. Menge zu weiterer Untersuchung unzureichend. — Das stark concentrirte Filtrat schied sehr reichlich aus: wenig deutliche, dunkelbraune und mit harziger Substanz vermischte Krystalle. Mehrfache Krystallisation aus heissem Cumol lieferte schliesslich hellgelbliche, glänzende, büschlige Nadelchen des Aethylthiodi- β -naphtylamins vom festen Schmelzpunkt 212—213°. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreactionen des Präparats entsprachen völlig denjenigen eben genannter Substanz, so dass an dessen Identität mit dieser kein Zweifel sein kann.

b) Auf Zusatz von einfach Chlorschwefel in Benzol zu einer benzolischen Lösung des äthylirten β -Dinaphtylamins traten Gelbfärbung und die Fällung gelber, dann brauner Flocken ein. Ihre Menge gering. Sie lösten sich erst nach Ammoniakbehandlung in warmem Benzol. Lösung und das Filtrat von den Flocken wurden zusammen stark eingeengt. Nun bildeten sich gelbe, undeutliche Krystalle. Wiederholtes Umlösen dieser aus kochendem Benzol brachte auch hier hellgelbliche, büschlig gestellte Nadelchen vom festen Schmelzpunkt 212—213°.

Das übrige Verhalten sowie die Schwefelbestimmung bestätigten, dass keine Dithioverbindung, sondern das schon mehrfach erwähnte Aethylthio- β -dinaphtylamin, $C_{22}H_{17}NS$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	9.79	9.92 pCt.

Die Mutterlaugen der Monothioverbindung enthielten, soweit zu erkennen, nur dunkle, unerquickliche, nicht krystallisirende Substanz.

Thioderivate des Phenyl- α - und Phenyl- β -naphtylamins.

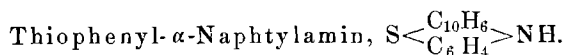
Während Schwefel auf Diphenylamin und auch auf das β -Dinaphtylamin relativ glatt einwirkt, bereitet die Schwefelung oben genannter secundärer Amine viel grössere Schwierigkeiten. Namentlich dürfen

¹⁾ Nach vorliegenden Angaben (l. c.) bildet das Aethyl- β -dinaphtylamin eine krystallinische, hochschmelzende Substanz.

Ich habe es bei der Einwirkung von Aethyljodür für sich allein, dann mit-
samt Weingeist, ferner unter Zusatz auch von Soda auf β -Dinaphtylamin
nur als einen zähen, klebrigen Körper erhalten, welcher nicht erstarren wollte.

Die Ursache der abweichenden Resultate ist unersichtlich geblieben.

diese Körper mit dem Schwefel nicht zu lange, bis zum Aufhören aller Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt werden, weil sonst Verschmierung eines grossen Theils der schon gebildeten Thioproducte eintritt; aber auch unter anderen Umständen war das Reinigungsverfahren ein mühsames und die Ausbeuten liessen zu wünschen übrig.



Phenyl- α -Naphtylamin und Schwefel, nahezu gleiche Moleküle (15 g secundäres Amin und 4 g Schwefel, ber. 4.38 g) in einem Glascolben wurden im Oelbad langsam erhitzt. Der Schwefel löste sich im geschmolzenen Amin unter braungelber Farbe vollständig auf. Gegen 210° entwickelte sich merklich und bei 225° lebhaft Schwefelwasserstoff. Nach sechsständigem Erhitzen — schliesslich auf 240° — wurde, trotz fortdauernder Schwefelwasserstoffbildung, erkalten gelassen. Schmelze erstarrte zu einer braunen, glasartigen, klebrigen Masse. Sie löste sich unter dunkelbrauner Farbe in kochendem Benzol. Die stark eingeeengte Flüssigkeit schied nach längerem Stehen dunkle, mit gleichfarbiger harziger Substanz untermischte Krystalle aus. Ich habe sie mit etwas Benzol gewaschen, dann mit Alkohol gekocht. Dunkelgelbe Lösung und reichlicher, dunkelbrauner, klebriger Rückstand. Das heisse Filtrat setzte zuerst etwas dunkle Substanz ab und aus dem neuen Filtrat schossen reichlich Krystalle an. Sie liessen sich durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol, unter Zugabe von Thierkohle, von noch eingemischtem dunklen Theilen befreien — und erhielt ich so schliesslich kleine, gelbe, glänzende Blättchen, vom festen Schmelzpunkt 137 — 138°.

Aus der benzolischen Mutterlauge der ersten Krystallisation (s. o.) war ein verwerthbarer Körper nicht zu erhalten, sondern nur allein dunkles, unerquickliches Harz.

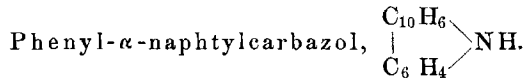
Der Schwefelgehalt der Krystallblättchen stimmte auf das erwartete Monothiophenyl- α -naphtylamin, C₁₆H₁₁N S.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	12.85	13.03 pCt.

Das Thiophenylnaphtylamin löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, reichlich in kaltem und sehr leicht in heissem Benzol.

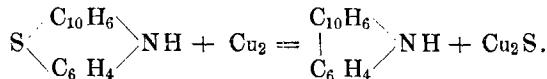
Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit der Thioverbindung tiefblau und nach Zusatz von etwas Salpetersäure lebhaft weinroth.

Zweifelsohne entsteht das Thiophenyl- α -naphtylamin in reichlicher Menge, aber die Ausbeute an reiner Verbindung war doch, wegen des schleppenden Darstellungsverfahrens, nur gering.



Nach den Angaben von Goske¹⁾ und von Ris²⁾ werden das Thiodiphenylamin und Thio- β -dinaphthylamin beim Erhitzen mit Kupfer in das Carbazol bezw. β -Dinaphthylcarbazol übergeführt.

Dieselbe Metamorphose war unter gleichen Umständen auch für das Thiophenyl- α -naphthylamin vorauszusetzen, gemäss Gleichung:



Ich habe übrigens nicht das so mühsam erhältliche reine Thio-phenylnaphtylamin angewandt, sondern ohne Weiteres die bei fünf-stündigem Erhitzen von Phenyl- β -naphtylamin mit Schwefel bis auf 240° gebildete rohe Verbindung (siehe vorhergegangene Mittheilung). Sie wurde mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupferpulver unter Verschluss drei Stunden auf 280° erhitzt. Rohrinhalt, abgesehen von Schwefelkupfer, eine braune, fadenziehende Masse mit stellenweise eingemischten gelben Krystallen.

Durch kochendes Benzol wurde alle organische Substanz leicht gelöst. Ich habe das Filtrat vom Schwefelkupfer verdampft und den Rückstand (in einer Kohlendioxydatmosphäre) destillirt. Bei hoher Temperatur ging reichlich hellrothgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel über. Beträchtlicher kohligter Rückstand.

Das Destillat wurde durch zweimalige Krystallisation aus heissem Eisessig, jeweilen unter Zusatz von viel Wasser, in Krystallblättchen erhalten, welche bei 220—222° und nach weiterer mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem heissem Weingeist schliesslich nicht mehr veränderlich bei 225° schmolzen.

Das Präparat war schwefelfrei. Seine Analyse stimmte auf das erwartete Carbazol, C₁₆H₁₁N.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	88.48	88.12 pCt.
Wasserstoff	5.07	5.26 »

Das Phenyl- α -naphthylcarbazol bildet kleine lichtgelblichgrünliche, glänzende Blättchen. Sie blassen, in der Krystallisationsflüssigkeit dem Tageslicht überlassen, mehr ab und besitzen schliesslich nur noch ganz schwachen, gelblichen Stich. Schmelzpunkt unverändert 225°.

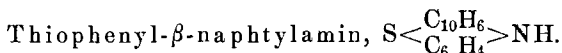
Das neue Carbazol löst sich: wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, auch wenig in kaltem Eisessig, in heissem leicht und noch leichter in heissem Benzol. In Petroläther ist es fast unlöslich.

1) Diese Berichte XX, 232.

2) Diese Berichte XIX, 2242.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Carbazol mit lebhaft grüner Farbe, welche durch etwas Salpetersäure schmutzigbraun wird.

Ausbeute an rohem Phenyl- α -naphthylcarbazol beträchtlich, dagegen an reinem Präparat, wegen mühsamer Reinigung, nur gering.



Angewandt 9 g reines Phenyl- β -naphthylamin und 2 g Schwefel. Theorie verlangt 2.62 g.

Beim Erhitzen der Mischung ähnliche Reactionsverhältnisse wie bei der Darstellung der isomeren α -Thioverbindung. Beginn der Schwefelwasserstoffentwicklung gegen 200°. Bei 225° war sie recht lebhaft. 240° wurden nicht überschritten. Reaction nicht vollständig durchgeführt. Operationsdauer 5 Stunden.

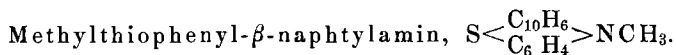
Die erkaltete Schmelze bildete eine braune, zähflüssige Masse mit eingemischten krystallinischen Theilen. Sie löste sich vollständig in warmem Benzol. Die stark eingeengte braune Lösung schied ziemlich reichlich dunkelgelbe, kleine, büschlige Nadelchen aus. Bei weiterer Concentration lieferte die Mutterlauge nur klebrige, unerquickliche Substanz. Ich habe die Kryställchen durch anhaltendes Erhitzen in Weingeist gelöst. Die gelbgrüne Lösung setzte zuerst etwas dunkles Harz ab und aus dem Filtrat krystallisirten wieder Nadelchen, welche durch wiederholte Krystallisation aus heissem Weingeist, unter Zugabe von Thierkohle, schliesslich rein und vom festen Schmelzpunkt 178° erhalten wurden.

Schwefelgehalt entsprechend demjenigen eines Thiophenyl-naphthylamins, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NS}$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	12.85	12.86 pCt.

Das Thiophenyl- β -naphthylamin bildet hellgelbe, büschlige, ziemlich derbe, glänzende Nadeln. Löst sich: in kochendem Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht, leicht und sehr leicht, in den kalten beiden ersten Flüssigkeiten wenig, in der letzten ziemlich leicht.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit dem Thiophenyl- β -naphthylamin dunkelblau und auf Zusatz von etwas Salpetersäure tiefviolett (also Farbenerscheinungen in umgekehrter Aufeinanderfolge wie beim Thio- β -dinaphthylamin).



Thiophenyl- β -naphthylamin und Jodmethyl in molecularer Menge und Holzgeist wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Rohrinhalt krystallinische, lockere, grüne Masse. Sie ist abgesogen, mit Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus heissem

Benzol (Thierkohle mit angewandt), dann Eisessig und endlich Benzol-Alkohol gereinigt worden. Schmelzpunkt zuletzt constant 132 bis 133°.

Ausbeute, wegen erforderlicher mehrfacher Krystallisationen, wenig befriedigend.

Die Verbrennung bewies, dass Methylthiophenyl- β -naphthylamin, $C_{17}H_{13}NS$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.57	77.39 pCt.
Wasserstoff	4.94	5.22 »

Das Methylthiophenyl- β -naphthylamin bildet lichtgelbgrünliche, feine, büschlige Nadeln. Löst sich in Weingeist, Eisessig und Benzol bei Siedehitze sehr wenig, leicht und sehr leicht, in der Kälte sehr wenig, wenig und reichlich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefblau und ändert auf Zusatz von etwas Salpetersäure die Farbe nicht.

Versuche zur Darstellung von Phenyl- β -naphthylcarbazol aus dem Thiophenyl- β -naphthylamin mit Kupfer führten nicht zum Ziele. Beim Erhitzen des Gemisches selbst auf hohe Temperatur, schliesslich unter Abdestillation der organischen Substanz, trat eine irgendwie erhebliche Entschwefelung nicht ein.

Schliesslich sei einiger Versuche gedacht, das gewöhnliche Carbazol (Diphenylimid) zu schwefeln.

Da dieser Körper an jedem seiner Benzolkerne noch ein Atom Wasserstoff enthält, welches zum Stickstoff des Moleküls die Ortholage inne hat, so erschien die Darstellung eines dem Thiodiphenylamin correspondirenden Thiocarbazols als möglich.

In der That entwickelt Carbazol mit Schwefel zwischen 230 und 270° reichlich Schwefelwasserstoff, aber die erwartete Thioverbindung entstand nicht, sondern kohlige Substanz und ein Theil des Carbazols blieb unverändert.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Mittheilung betrifft: Thioderivate aromatischer Amine.

Zuerst im Nachtrag zu früherer Abhandlung erwähnt:

Benzoylthio- β -dinaphthylamin, $S(C_{10}H_6)_2NC_7H_5O$. — Dar gestellt aus Benzoësäureanhydrid und Thio- β -dinaphthylamin. Blassgelbe, fast weisse, büschlige Nadeln. Schmelzpunkt 196—197°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Alkohol.

Methylthio- β -dinaphtylamin, $S(C_{10}H_6)_2NCH_3$. — Bereitet aus Thio- β -dinaphtylamin mit Jodmethyl. Citronengelbe Blättchen oder mitunter feine, gleichfarbige Nadelchen. Schmelzpunkt $284-285^\circ$. Noch am besten löslich in kochendem Toluol.

Derselbe Thiokörper wurde erhalten aus dem Methyl- β -dinaphtylamin durch Erhitzen mit Schwefel, ferner in benzolischer Lösung mit zweifach und einfach Chlorschwefel. Bildung einer Dithioverbindung bei letzter Reaction nicht nachzuweisen.

Aethylthio- β -dinaphtylamin, $S(C_{10}H_6)_2NC_2H_5$. — Dargestellt nach gleichen Methoden wie correspondirende Methylverbindung. Kleine, büschlige, hellgelbliche Nadeln. Schmelzpunkt $212-213^\circ$. Leicht löslich in kochendem Benzol und Toluol.

Thiophenyl- α -naphtylamin, $S\langle\begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}\rangle NH$. — Bereitet durch Schwefelung des Phenyl- α -naphtylamins oberhalb 200° . Dunkle, harzige Nebenproducte; Ausbeute spärlich. Kleine gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt $137-138^\circ$. Reichlich löslich in Alkohol und besonders Benzol. Lösung in concentrirter Schwefelsäure tiefblau.

Durch Erhitzen der Thioverbindung mit Kupfer dargestellt:

Phenyl- α -naphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle NH$. — Kleine, glänzende, lichtgelblich-grünliche, im Licht schwach hellgelblich werdende Blättchen. Schmelzpunkt 225° . In heissem Eisessig und besonders Benzol leicht löslich. Schwefelsäurelösung lebhaft grün.

Thiophenyl- β -naphtylamin. — Dargestellt analog vorerwähnter α -Thioverbindung. — Hellgelbe, glänzende, ziemlich derbe Nadeln. Schmelzpunkt 178° . Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des isomeren Thio- α -amins. Concentrirte Schwefelsäure wird dunkelblau und bei Salpetersäurezugabe tiefviolett gefärbt.

Kupfer wirkt auf Thiophenyl- β -naphtylamin nur schwer ein. Daher correspondirendes Carbazol nicht rein zu erhalten war.

Carbazol und Schwefel entwickeln beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Doch entstand kein Thiocarbazol. Nur kohlige Substanz und noch unverändertes Carbazol waren nachzuweisen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.