

Diacetdiamidodinaphtyldisulfid,
 $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2S.S(NH.COCH_3)_2H_6C_{10}$.

Wird β -Diamidodinaphtyldisulfid mit überschüssigem Acetanhydrid versetzt, so findet schon in der Kälte Umsetzung statt. Nachdem die Mischung über Asbestbad 10 Minuten erhitzt worden war, wurde Wasser zugefügt u. s. w. und im Uebrigen wie bei dem Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid verfahren. Das entstandene Rohproduct wurde aus Eisessig krystallisirt; beim Abkühlen der eisessigsuren Lösung fielen mikroskopische, farblose Nadeln aus. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Die Nadeln schmolzen unter Verkohlung bei $276^{\circ}C$. Das Acetylderivat nimmt nichts an Gewicht bei $125^{\circ}C$. ab.

Analyse:

| | |
|----------------------------------|----------|
| Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2S_2$ | Gefunden |
| N 6.5 | 6.8 pCt. |

Versetzt man 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid, sowie 1—6-Diamidodinaphtyldisulfid mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 und erhitzt über Asbestbad zu heftigem Kochen 3—4 Stunden, so wird ein Product erhalten, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Bei dem Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung fällt ein grünweisser, klebriger Niederschlag aus. Er wurde mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Fügt man jetzt Wasser zu, so entsteht eine milchige, der oben erwähnten ähnliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verlaufe einiger Tage eine klebrige, übelriechende Substanz — sicher β -Amidothionaphtol — absetzt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1891.

60. Alfr. Ekbohm: Ueber *m*-Dinitrodiphenyldisulfid.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich das Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, in Eisessig gelöst, mit durch Phosphor dargestellter Jodwasserstoffsäure — das specifische Gewicht derselben war nicht bestimmt — versetzte, schied sich Jod ab. Die Mischung liess ich auf dem Wasserbade ein paar Stunden stehen, wobei ein Oel erhalten wurde, welches beim Begiessen mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit Alkohol ausgewaschen, zwischen

Fliesspapier gepresst und aus Alkohol krystallisirt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung fielen zuerst Prismen mit rhombischen rhomboëdrischen Seitenflächen, darnach schöne, beinahe farblose Nadeln aus. Die Prismen sowie die Nadeln schmolzen bei 123° C. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt um 1° C. Da das Product nicht einheitlich aussah, wurde es aus Eisessig umkrystallisirt, wobei theils den oben erwähnten Prismen ähnliche Krystalle, theils Nadeln, beide mit dem Schmelzpunkt 124° C., auskrystallisirten. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig entstanden nur Prismen — Schmelzpunkt 124° C. Das Product, noch einmal aus Ligroin umkrystallisirt, zeigte constanten Schmelzpunkt.

Die Verbindung nahm nichts an Gewicht bei 110° C. ab.

Das Material war sowohl frei von Chlor als von Jod.

Bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknetes Material¹⁾ gab bei der Analyse folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|------|------|------|-----|-----|--------|
| C | 42.8 | 42.8 | 42.7 | — | — | — pCt. |
| H | 3.1 | 3.1 | 3.1 | — | — | — » |
| N | — | — | — | 8.5 | 8.5 | — » |
| S | — | — | — | — | — | 19.4 » |

Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Methode Raoult's²⁾.

| Gramm Substanz in 100g Eisessig: | Erniedrigung des Gefrierpunktes: | Moleculargewicht Gefunden: |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1.0898 | 0.142 ⁰ | 299.3 |

Verhalten bei der Reduction.

Das oben erwähnte Product — Schmelzpunkt 124° C. — wurde in Eisessig gelöst und mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 versetzt. Dabei schied sich Jod ab. Nachdem die Mischung einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde Wasser zugefügt, bis ein Niederschlag entstand.

Derselbe wurde mit einer kleinen Quantität Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, wodurch zarte, buschartig vereinigte Nadeln und gut ausgebildete, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 84° C. entstanden. Folglich besteht dieses Reductionsproduct aus *m*-Dinitrodiphenylsulfid³⁾.

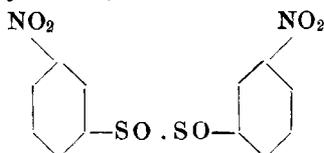
¹⁾ Die Analysen I, II, V und VI sind mit den aus Alkohol krystallisirten Nadeln, III und IV mit den aus Eisessig erhaltenen Prismen ausgeführt.

²⁾ K. Auwers (Diese Berichte XXI, 701) und E. Beckmann (Zeitschr. f. phys. Chemie II, 638 und 715).

³⁾ Cleve, diese Berichte XX, 1534 und XXI, 1099 und Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 1890, 198.

Auch von schwefliger Säure wird das Product (124° C.) zu *m*-Dinitrodiphenyldisulfid reducirt.

Die oben erwähnte Verbindung muss den Analysen, der Bestimmung des Moleculargewichtes und ihrem Verhalten bei der Reduction zufolge *m*-Dinitrodiphenyldisulfid,



sein.

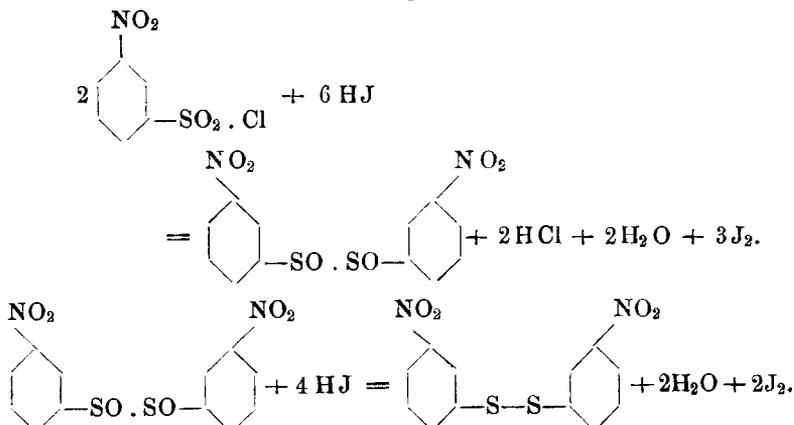
Dieses, dessen Moleculargewicht 340 ist, fordert nämlich:

| | | |
|-----------------|-----|------------|
| C ₁₂ | 144 | 42.4 pCt. |
| H ₈ | 8 | 2.4 » |
| N ₂ | 28 | 8.2 » |
| S ₂ | 64 | 18.8 » |
| O ₆ | 96 | 28.2 » |
| | 340 | 100.0 pCt. |

m-Dinitrodiphenyldisulfid ist in warmem Alkohol löslich, in kaltem schwerlöslich; von Eisessig wird die Verbindung leichter als von Alkohol gelöst. Sie ist in Ligroin schwerlöslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Nadeln. In Wasser unlöslich.

m-Dinitrodiphenyldisulfid entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure auf das Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure — siehe unten! — und wird von Jodwasserstoffsäure zu *m*-Dinitrodiphenyldisulfid — siehe oben! — reducirt.

Die Reactionen finden nach folgendem Schema statt:



Ich gehe nunmehr zur Erwähnung der Experimente über, die ich ausführte, um *m*-Dinitrodiphenyldisulfin darzustellen.

Experiment 1.

5 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, in Eisessig gelöst, wurde mit der zur Darstellung von *m*-Dinitrodiphenyldisulfin erforderlichen Menge 20 procentiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Jod schied sich ab. Alles liess ich auf dem Wasserbad 10 Minuten stehen, worauf schwefligsaures Wasser zugesetzt wurde; dabei fiel ein gelbes Oel, welches bald erstarrte, aus. Aus demselben erhielt man nach dem Krystallisiren aus Eisessig rhombische, gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 84° C. Das schwefligsaure Wasser hat also das gebildete Dinitrodiphenyldisulfin zum *m*-Dinitrodiphenyldisulfid reducirt.

Experiment 2.

4.8 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurden mit der zur Bildung des *m*-Dinitrodiphenyldisulfins erforderlichen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 versetzt, auf dem Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt und mit Wasser, bis ein Niederschlag entstand, behandelt. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt, wobei schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 124° C. — *m*-Dinitrodiphenyldisulfin — ausfielen.

Experiment 3.

3.6 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurden auf dieselbe Weise, wie in Experiment 2 erwähnt ist, behandelt; doch liess ich die Mischung nur 2 Minuten auf dem Wasserbade stehen. Auch bei diesem Experimente erhielt ich *m*-Dinitrodiphenyldisulfin.

Ausbeute: Aus 3.6 g Chlorid wurden 1.2 g *m*-Dinitrodiphenyldisulfin gewonnen; die theoretische Menge beträgt 2.7 g.

Ich behalte mir die Untersuchungen über diese neue Klasse organischer Verbindungen vor.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1891.
