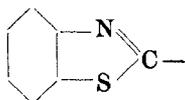


233. P. Jacobson und A. Frankenbacher: Ueber Bildungsprozesse von aromatischen Thioanhydroverbindungen.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Entstehung von Anhydroverbindungen des Orthoamidothiophenols und seiner Analogen ist schon häufig in Processen beobachtet worden, bei welchen ihre Bildung von vornherein keineswegs erwartet werden konnte. Man darf daraus entnehmen, dass der diesen »Thioanhydroverbindungen« gemeinschaftliche Benzothiazol-Complex¹⁾:



— die Vereinigung eines Benzolringes mit einem Thiazolring — eine Atomgruppierung von hervorragender Beständigkeit darstellt, welche infolgedessen mit besonderer Leichtigkeit in Reactionen der verschiedensten Art zu Stande kommt.

Es sei daran erinnert, das Chlorbenzothiazol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot Cl$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl²⁾, Methylbenzothiazol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot CH_3$ aus Mono- und Dimethylanilin

durch Erhitzen mit Schwefel³⁾, Phenylbenzothiazol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ sowohl aus Benzanilid⁴⁾, wie aus Benzylidenanilin⁵⁾ und Benzylanilin⁶⁾ durch Erhitzen mit Schwefel, ferner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylsenföl⁷⁾ und durch Destillation von Thio-benzanilid⁸⁾ entsteht, dass das durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit Schwefel sich reichlich bildende sogenannte Dehydrothiolutidin⁹⁾ von

¹⁾ Vgl. Hantzsch und Weber, diese Berichte XX, 3118.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XII, 1126.

³⁾ Möhlau und Krohn, diese Berichte XXI, 59.

⁴⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XII, 2359.

⁵⁾ D. R.-P. 51172, diese Berichte XXIII, Ref. 369.

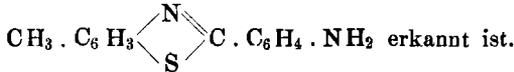
⁶⁾ Ziegler, diese Berichte XXIII, 2476; vergl. hierzu Wallach, Ann. Chem. Pharm. 259, 301.

⁷⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XIII, 17.

⁸⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1069.

⁹⁾ Jacobson, diese Berichte XXII, 330.

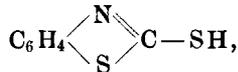
Pfützingcr und Gattermann¹⁾ als ein Amidophenyltoluthiazol



Noch besser indes, als durch die erwähnten sämmtlich erst in hohen Wärmegraden verlaufenden Prozesse, wird die Neigung zur Bildung dieser Verbindungen durch den schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden und meist sehr glatten Uebergang der Thioanilide in Thioanhydroverbindungen bei der Oxydation in alkalischer Losung²⁾ illustriert.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bringen nun neue Belege für die ausserordentliche Tendenz zur Bildung von Benzothiazolderivaten.

Sie knüpfen an die Untersuchungen an, welche der Eine von uns zum Theil in Gemeinschaft mit Schenke über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxyazoverbindungen angestellt hat. Es ist am Schlusse der hierüber gemachten Mittheilungen³⁾ schon kurz erwähnt worden, dass auch Azobenzol mit Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur reagirt; das Product dieser Reaction ist die von A. W. v. Hofmann⁴⁾ unter dem Namen »Amidophenylmercaptomethylmercaptan« beschriebene Verbindung:



für welche im Folgenden die einfachere Bezeichnung »Thiocarbamidothiophenol« gebraucht wird.

Empirisch ist die Bildung dieser Verbindung ohne Weiteres verständlich; sie entsteht durch Addition von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff an eine Azobenzolhälfte:



Auch kann man unter Berücksichtigung der in den erwähnten Mittheilungen gegebenen Interpretation für die Wirkungsweise von Schwefelkohlenstoff auf Oxyazoverbindungen leicht zu einer Vorstellung gelangen, wie die in ihr enthaltene Atomgruppierung zu Stande kommen mag. Auch hier wird zunächst an der Stelle der Azobindung eine Spaltung des Moleküls eintreten, welche zur Folge hat, dass sich jede zweierthige Hälfte des Azobenzol-Moleküls mit dem zweierthigen

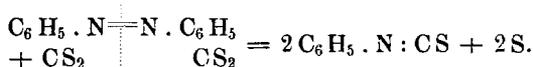
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1063.

²⁾ Vergl. Jacobson, diese Berichte XIX, 1067; XX, 1895; XXI, 2624. Jacobson und Ney, diese Berichte XXII, 904.

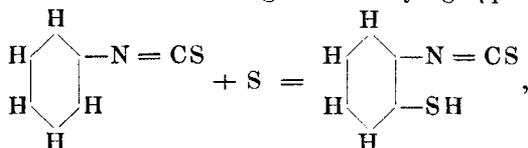
³⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 414. Jacobson und Schenke, diese Berichte XXII, 3232.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1789.

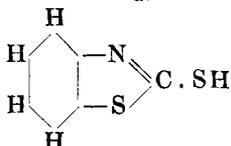
Reste $>CS$ zu je einem Molekül Phenylsenföl vereinigt, während je ein Atom Schwefel abgeschieden wird:



Nimmt man nun an, dass Senföl und Schwefel gleich weiter aufeinander reagiren, indem etwa das Schwefelatom in den Benzolkern tritt und zwar in die Orthostellung zur Sulfoeyangruppe:



so gelangt man zu einer Verbindung, deren Uebergang in



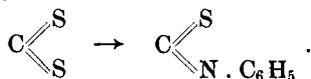
durch einen Bindungswechsel sofort verständlich ist.

Zur Prüfung dieser Erklärung bedurfte es des Nachweises, dass die Einwirkung von Schwefel auf Phenylsenföl wirklich in der eben dargelegten Weise verläuft. Der Versuch zeigte nun, dass in der That bei 260—270° das Thiocarbamidothiophenol aus diesen Reagentien hervorgeht, und zwar in so reichlicher Menge, dass dieser Process den vortheilhaftesten Weg zur Darstellung der Verbindung bieten dürfte. Aus α - und β -Naphtylsenföl wurden ferner durch Erhitzen mit Schwefel analoge Verbindungen der Naphtothiazolgruppe:

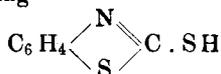


erhalten; wir haben es demnach hier mit einer allgemeinen Reaction der aromatischen Senföle zu thun.

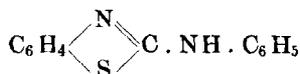
Zur Auffindung einer weiteren Bildungsreaction der Thioanhydroverbindungen führte die folgende Erwägung. Das Phenylsenföl leitet sich vom Schwefelkohlenstoff durch Ersatz eines Schwefelatoms mittelst der Gruppe $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ab:



Wie durch Addition eines Schwefelkohlenstoffmoleküls an eine Azobenzolhälfte die Verbindung



sich bildet, so konnte der Zusammentritt von einem Senfölmolekül mit einer Azobenzolhälfte die Verbindung



entstehen lassen. In der That wurde diese von A. W. v. Hofmann¹⁾ unter der Bezeichnung Anilidosenfölsch beschrieben, rationeller als Carbanilamidothiophenol zu bezeichnende Substanz durch Erhitzen von Phenylsenfölsch und Azobenzol auf 260—270° erhalten.

I. Azobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Azobenzol (1 Th.) und Schwefelkohlenstoff (2¹/₂ Th.) wurden etwa 5 Stunden auf 260—270° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter geringem Druck und unter Entweichen von Schwefelwasserstoff; sie enthalten eine zähe, braune, theilweise krystallinische Masse. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs feuchtet man die zurückbleibende Masse mit etwas Alkohol an, um sie für die nun folgende Behandlung mit Natronlauge leichter benetzbar zu machen. Digerirt man nun einige Zeit mit mässig starker Natronlauge, verdünnt darauf mit viel Wasser und säuert die filtrirte alkalische Flüssigkeit wieder an, so erhält man einen reichlichen, flockigen, nur wenig gefärbten Niederschlag. Man reinigt ihn, indem man zunächst mehrmals in gelinde erwärmter Sodalösung auflöst, die Lösung mit Thierkohle digerirt und nach dem Filtriren durch Säure wieder fällt, endlich durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Der in Natronlauge nicht lösliche Theil des Reactionsproducts — eine harzige Masse — wurde nicht weiter untersucht.

Jene durch Natronlauge extrahirbare Substanz zeigt, in oben beschriebener Weise gereinigt, den Schmelzpunkt 174°, ist farblos oder schwach gelblich gefärbt und schießt aus verdünntem Alkohol in langen Spiessen, aus concentrirtem in Blättchen an.

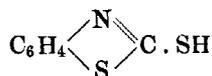
Ihre Analysen führten zur Formel C₇H₅NS₂:

	Berechnet	Gefunden
C	50.25	50.47 pCt.
H	3.00	3.40 »
N	8.40	8.21 »
S	38.35	38.28 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.36 pCt.

Die äusseren Eigenschaften der Substanz, ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlensauren Alkalien und ihre Zusammensetzung liessen

¹⁾ Diese Berichte XII, 1130; XIII, 12.

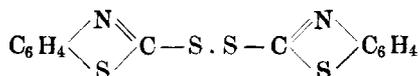
es vermuthen, dass hier das zuerst von A. W. v. Hofmann beschriebene Thiocarbamidothiophenol¹⁾



vorliegt.

Zur Bestätigung dieser Vermuthung bedurfte es nur des Nachweises, dass durch Spaltung der Verbindung mit Kali das Amidothiophenol entsteht; dieser Nachweis liess sich unschwer erbringen; erhitzt man die Substanz 2 Stunden mit starkem, alkoholischem Kali auf 190—200°, so ist die Spaltung vollendet; aus der wässrigen Lösung des Röhreninhalts lässt sich durch Oxydationsmittel leicht das in charakteristischen Formen krystallisirende, bei 93° schmelzende Disulfid des Amidothiophenols isoliren.

Wir haben ferner aus unserer Substanz nach v. Hofmann's Angaben durch Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessiglösung das Disulfür



erhalten, welches aus Benzol in schönen farblosen Blättchen krystallisirte und uns den Schmelzpunkt 186° (v. Hofmann 180°) zeigte. Zur Charakteristik dieses Disulfids sei noch hinzugefügt, dass es durch Aufkochen mit alkoholischem Alkali momentan zum Thiocarbamidothiophenol reducirt wird²⁾.

Das Thiocarbamidothiophenol liefert, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat versetzt, einen amorphen, farblosen, sich leicht schwärzenden Niederschlag, mit Bleiacetat einen gallertartigen, mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen weissen Niederschlag. Die Quecksilberverbindung wurde der Analyse unterworfen und erwies sich als nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
Hg	45.68	46.12 pCt.
Cl	16.17	16.70 »
S	14.63	14.16 »

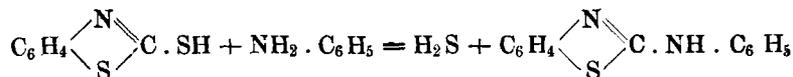
Erwähnt sei noch, dass es uns nicht gelang, durch Digeriren mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid eine Acetylverbindung des Thiocarbamidothiophenols zu erhalten. Wenigstens nach der Behandlung des Reactionsgemischs mit Wasser das Thiocarbamidothiophenol unverändert zurückgewonnen; es muss daher, wenn eine

¹⁾ Diese Berichte XX, 1789. Vgl. ferner Jacobson, diese Berichte XXI, 2626; Seidel, Journ. für prakt. Chemie [2] 42, 447.

²⁾ Vgl. Jacobson und Schenke, diese Berichte XXII, 3239,

Acetylverbindung überhaupt entsteht, dieselbe sehr leicht wieder versetzt werden. Es erscheint dies auffallend, da die Acetylierung des analog constituirten Thiocarbamidophenols $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot SH$ ohne Schwierigkeit gelingt¹⁾.

Auch zu der bei ähnlichen Verbindungen beobachteten Umsetzung mit Anilin²⁾:



scheint keine Neigung zu bestehen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° öffnet sich die Bombe ohne Druck, es wurde nur schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt, und das Thiocarbamidothiophenol wurde unverändert zurückerhalten.

Die Ausbeute an Thiocarbamidothiophenol aus Azobenzol und Schwefelkohlenstoff betrug 60 pCt. vom Gewicht des angewendeten Azobenzols. Trotz dieser reichlichen Bildung ist die Reaction wenig geeignet zur Darstellung der Verbindung, da bei der hohen Reactionstemperatur die mit Schwefelkohlenstoff beschickten Röhren zu häufig springen.

II. Einwirkung des Schwefels auf Senföle.

A. Phenylsenföl und Schwefel: Phenylsenföl (4 Theile) und Schwefel (1 Theil) wurden etwa 3 Stunden auf 250—260° erhitzt; jede Röhre wurde mit 20 g der Mischung beschickt. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck; ihr Inhalt war meist krystallinisch und wurde in ganz ähnlicher Weise, wie oben für die Reaction zwischen Azobenzol beschrieben ist, behandelt. Durch Ausziehen mit Natronlauge erhielten wir das Thiocarbamidothiophenol, zu dessen Reinigung sich die Krystallisation aus 50 procentiger Essigsäure als besonders geeignet erwies. Die Substanz zeigte die gleichen Eigenschaften, wie die im vorigen Abschnitt beschriebene; bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
S	38.35	38.11 pCt.
N	8.40	8.93 »

Zur Bestätigung des Vorliegens dieser Verbindung wurde ferner wieder die Spaltung mit Kali ausgeführt; das Amidothiophenol wurde diesmal in Form des Phenylendiazosulfids³⁾ identificirt.

¹⁾ Vgl. Kalkhoff, diese Berichte XVI, 1827.

²⁾ Kalkhoff, diese Berichte XVI, 1826. — Jacobson, diese Berichte XXII, 418; Jacobson und Schenke, diese Berichte XXIII, 3236, 3240, 3243.

³⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 3104.

Die Ausbeute an Thiocarbamidothiophenol betrug etwa 45 p t. vom angewendeten Phenylsenföf.

B. α -Naphtylsenföf und Schwefel: 5.5 Theile α -Naphtylsenföf und 1 Theil Schwefel wurden 4—5 Stunden auf 220—230° erhitzt. Die Röhren, welche sich unter mässigem Druck öffnen, enthalten eine dunkelbraune, theilweise krystallinische Masse, aus welcher das Reactionsproduct wieder mit Natronlauge ausgezogen wurde. Durch mehrmaliges Umlösen in Soda und Wiederfällen, darauf durch Krystallisation aus 50 procentiger Essigsäure, wurde die Substanz gereinigt, deren Analysen die erwartete Zusammensetzung eines Thiocarbamidothionaphtols:

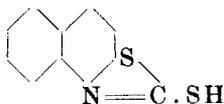


ergaben.

	Berechnet	Gefunden
N	6.43	6.22 pCt.
S	29.52	29.55 »

Die Substanz schmilzt unscharf oberhalb 240°, krystallisirt in mikroskopischen Rosetten, ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser. Sie löst sich in Alkalien, zersetzt auch kohlensaures Alkali und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden.

Ein Thiocarbamidothionaphtol erhielt früher der Eine von uns aus einem Diamidodinaphtyldisulfid durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und machte für dasselbe die Constitution

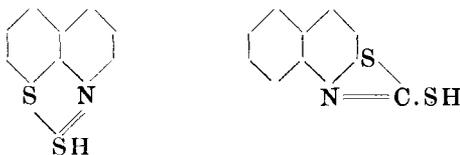


wahrscheinlich ¹⁾. Es war zu vermuthen, dass die aus α -Naphtylsenföf entstehende Verbindung die gleiche Constitution besitzt, und daher wurde die Substanz nach dem früher eingeschlagenen Verfahren nochmals dargestellt und beide Producte mit einander verglichen.

Beim Erhitzen verhielten sich beide Präparate gleich; sie schmelzen unscharf oberhalb 240°. Dagegen unterschieden sie sich in ihrem Krystallisationsvermögen. Während die auf dem früher beschriebenen Wege erhaltene Substanz aus Alkohol leicht in prächtigen langen Nadeln anschoss, konnte die Substanz aus Naphtylsenföf stets nur in kleinen, nicht charakteristisch ausgebildeten Kryställchen erhalten werden. Die weiter unten beschriebenen Umwandlungsproducte —

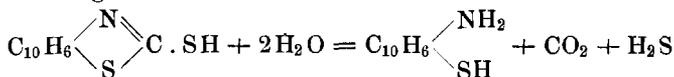
¹⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 2625.

das Disulfid und die Quecksilberverbindung — erwiesen sich ebenfalls, wenn sie aus der mit α -Naphtylsenföf erhaltenen Substanz dargestellt wurden, als weniger zur Krystallisation geneigt und zeigten etwas niedrigere Schmelzpunkte. Aus diesen Beobachtungen wurde der Eindruck gewonnen, als ob das aus Naphtylsenföf und Schwefel entstehende Product nicht ganz einheitlich sei, als ob es zum grössten Theil zwar aus jener schon früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung bestände, welcher aber eine geringe Menge einer Beimengung — vielleicht einer isomeren Verbindung — hartnäckig anhaftet. In der That ist ja die Entstehung zweier isomerer Thiocarbamidonthionaphtole aus α -Naphtylsenföf:

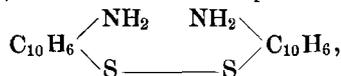


recht wohl denkbar.

Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab sich durch Untersuchung der Spaltung, welche die aus α -Naphtylsenföf gewonnene Substanz beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf $180 - 200^{\circ}$ im geschlossenen Rohr erlitt. Die wässrige Lösung des Rohrinhalt, welche zufolge der Gleichung:



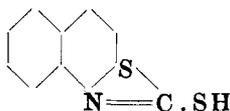
ein Amidonthionaphtol bzw. ein Gemisch zweier Isomeren enthalten musste, liess beim Durchsaugen eines Luftstromes allmählich einen Niederschlag fallen, in welchem das entsprechende Disulfid,



vorliegen sollte. Dieser Niederschlag erwies sich nun wirklich als grösstentheils aus dem früher eingehend beschriebenen, bei 131 bis 132° schmelzenden Diamidodinaptyldisulfid¹⁾ bestehend; letzteres ging beim Auskochen mit Alkohol in Lösung und wurde durch Ueberführung in das schön krystallisirende Diacetylamidonthionaphtol (Schmelzpunkt $174 - 176^{\circ}$) identificirt. Allein beim Auskochen jenes durch Luftoxydation entstandenen Niederschlags mit Alkohol blieb ein geringer Theil ungelöst, welcher aus Benzol in hübschen Blättchen vom Schmelzpunkt 180° krystallisirte; vielleicht liegt hierin ein isomeres Diamidodinaptyldisulfid vor; die erhaltene Menge war zu gering, um diese Vermuthung durch die Analyse zu bestätigen.

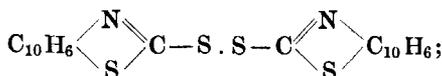
¹⁾ Jacobson, diese Berichte XX, 1899; XXI, 2625.

Der Hauptmenge nach besteht demnach jedenfalls das aus α -Naphtylsenföhl und Schwefel erhaltene Product aus dem schon früher beschriebenen Thiocarbamidothionaphtol, welchem wahrscheinlich die Constitution:



zuzuschreiben ist.

Durch Oxydation dieses Thiocarbamidothionaphtols mit Kaliumferricyanid entsteht, wie schon früher erwähnt ¹⁾, das Disulfid,



dasselbe ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 194°.

Ber. für C ₂₂ H ₁₂ N ₂ S ₄	Gefunden
N 6.50	6.51 pCt.
S 29.66	29.60 »

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt das Thiocarbamidothionaphtol gegen alkoholische Quecksilberchloridlösung. Fügt man letztere zu seiner alkoholischen Lösung, so entsteht zunächst eine amorphe, weisse Fällung, die sich aber nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid fast völlig wieder auflöst. Filtrirt man nun rasch von der geringen Menge ungelöst gebliebenen Niederschlags ab, so beginnt im Filtrat nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer prächtig krystallisirten Quecksilberverbindung, welche sich bei mehrtägigem Stehen im verschlossenen Gefässe vollendet. Man erhält glänzende, vollkommen durchsichtige und farblose, tafelförmige, regelmässige Krystalle, welche bei 209—210° schmelzen.

C. β -Naphtylsenföhl und Schwefel. Die Reaction selbst und die Verarbeitung der Reactionsmasse wurde genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie für das α -Naphtylsenföhl angegeben wurde. So resultirte ein isomeres Thiocarbamidothionaphtol, welchem eine der folgenden Formeln:



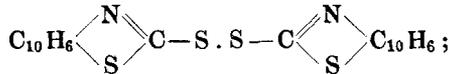
wahrscheinlich die erste zuzuschreiben ist.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2626.

	Berechnet	Gefunden
N	6.43	6.49 pCt.
S	29.52	29.36 »

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 232°, krystallisirt in mikroskopischen, farblosen Nadelchen, löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, kaustischen und kohleisäuren Alkalien.

Durch Oxüdation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung erhält man das Disulfid,

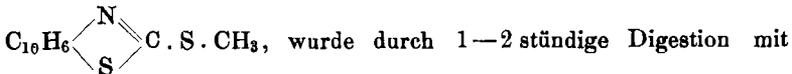


bei seiner Darstellung ist durchaus ein irgend erheblicher Ueberschuss von Alkali, der seine Bildung zu verhindern scheint, zu vermeiden. Das Disulfid krystallisirt aus Benzol in prismatischen derben Kryställchen, aus Chloroform in weissen Nadelchen, schmilzt bei 180° und wird durch Aufkochen mit alkoholischem Alkali augenblicklich reducirt.

	Berechnet	Gefunden
N	6.50	6.63 pCt.
S	29.66	29.17 »

Die alkoholische Lösung dieses Thiocarbamidithionaphtols giebt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels grösstentheils wieder löst; beim Stehen dieser Lösung erfolgte indes nicht, wie bei der isomeren Verbindung beobachtet war (vgl. oben), die Abscheidung einer krystallisirten Quecksilberverbindung.

Der Methyläther des Thiocarbamidithionaphtols,



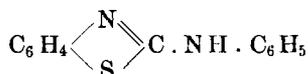
überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls verbleibende Rückstand schmilzt, mit schwacher Natronlauge in der Wärme digerirt, zu einem schweren Oel, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man nun den Methyläther in prächtigen, farblosen Nadeln, welche bei 73.5—74° schmelzen.

	Ber. für C ₁₂ H ₉ NS ₂	Gefunden
N	6.06	6.59 pCt.
S	27.74	27.87 »

Der Methyläther löst sich sehr leicht in Alkohol und zeigt in gelinder Wärme einen eigenthümlich unangenehmen Geruch. Bemerkenswert zu werden verdient, dass er sehr schwer von Salpetersäure im Rohr zerstört wird; für die oben angeführte Schwefelbestimmung erwies es sich als erforderlich, drei Tage lang auf 280° zu erhitzen.

III. Phenylsenföl und Azobenzol.

Phenylsenföl (2 Mol.) und Azobenzol (1 Mol.) wurden 3 Stunden auf 260—270° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und enthalten eine feste zähe Masse, welche mit Alkohol extrahirt wurde. In der alkoholischen Lösung gab sich die Gegenwart einer basischen Verbindung dadurch zu erkennen, dass auf Zusatz einer kaltgesättigten, alkoholischen Pikrinsäure-Lösung ein kräftiger Niederschlag entstand. Das so erhaltene, rein gelbe, amorphe Pikrat wurde zur Reinigung des Reactionsproductes benutzt. Es wurde gut abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann mit verdünntem Ammoniak zersetzt; man erhält dadurch eine fast weisse, pulvrige Masse, welche neben dem schon in der Einleitung als Product der Reaction hervorgehobenen, in Alkohol leicht löslichen Carbanilamidothiophenol



noch schwer lösliche, offenbar complicirt zusammengesetzte Verbindungen enthält, die nicht näher untersucht wurden.

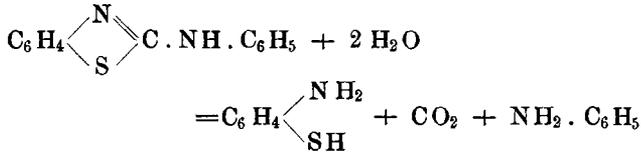
Man kann das reine Carbanilamidothiophenol auf zwei Wegen aus diesem Rohproduct abscheiden. Sehr rein erhält man es direct durch Auskochen mit Ligroïn; beim Erkalten bezw. Abdestilliren der Ligroïnlösung krystallisirt es in hübschen, büschelförmig angeordneten, nur wenig gefärbten Nadelchen. Diese bequeme Methode erfordert indes ziemlich lange Zeit, da man in Folge der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Ligroïn das Auskochen sehr häufig wiederholen muss. — Andererseits kann man die Löslichkeit der Substanz in conc. Salzsäure zur Reinigung benutzen. Behandelt man das Rohproduct mit warmer starker Salzsäure, so löst es sich bis auf ein schweres zähflüssiges Harz; die davon getrennte Lösung setzt beim Erkalten und längeren Stehen das Chlorhydrat in prächtigen, farblosen, tafelförmigen, dicken Krystallen ab. Letztere verlieren über Kalk ihre Salzsäure, und die zurückbleibende Base kann nun aus Alkohol in farblosen, biegsamen Nadeln erhalten werden.

Die Analysen ergaben die der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ entsprechenden Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	69.36 pCt.
H	4.44	4.86 »
N	12.42	12.80 »
S	14.18	14.08 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 101.10 pCt.

Die Verbindung zeigt den von A. W. v. Hofmann angegebenen Schmelzpunkt 159°, ist löslich in Ligroïn, Alkohol, verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Ihre Constitution wurde durch die Spaltung mit alkoholischem Kali erwiesen. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200° konnten die von der Gleichung:



geforderten Spaltungsprodukte nachgewiesen werden — das Anilin durch die Chlorkalkreaction, das Amidothiophenol durch Ueberführung in sein Disulfid und in Phenylendiazosulfid.

Pikrinsaures Carbanilamidothiophenol,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH}),$

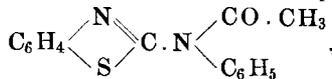
fällt sofort beim Vermischen der kalten alkoholischen Lösung der Base mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag aus; aus absolutem Alkohol krystallisirt, bildet es mikroskopische Rosetten vom Schmelzpunkt 222°.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	50.32	50.71 pCt.
Basis	49.68	49.03 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.74 pCt.

Das Golddoppelchlorid $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}, \text{AuCl}_3, \text{HCl}$ wurde durch Zusammengiessen der heissen salzsauren Lösungen von 1 g Goldchlorid und 0.5 g Base gewonnen. Man erhält zunächst eine gelbe milchig getrübe Flüssigkeit, in welcher nach kurzer Zeit die Abscheidung von prächtigen braunrothen Krystallnadeln beginnt. Die im Vacuum über Kalk getrocknete Verbindung wurde analysirt:

	Berechnet	Gefunden
Au	34.82	34.57 pCt.

Acetylcarbanilamidothiophenol,



entsteht durch Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in derben farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.

	Berechnet	Gefunden
N	10.50	10.22 pCt.
S	11.96	12.03 »

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.