

goldgelben hexagonalen Blättchen erhaltenen Platindoppelsalzes machte die Identität der Base mit Methylamin unzweifelhaft.

Analyse: Ber. Procente: Pt 41.26.

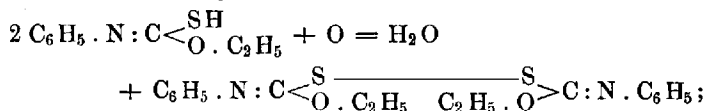
Gef. » » 41.11.

Trägt man das Formalazin in eine Lösung von Brom in Eisessig ein und schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit gut durch, so erhält man ein orangegelb gefärbtes Bromderivat. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen, konnte jedoch nicht zur Analyse gebracht werden, da es beständig Bromwasserstoff entwickelte und nach einiger Zeit in einen Syrup übergegangen war. Einwirkung von Reductionsmitteln auf die in Eisessig suspendirte Substanz führten ebenfalls zu Methylamin und Ammoniak. Die Bildung des symmetrischen Dimethylhydrazins konnte bislang nicht constatirt werden.

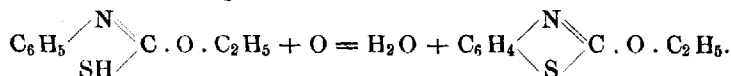
458. P. Jacobson und J. Klein: Ueber die Oxydationsproducte einiger aromatischer Sulfurethane.

(Eingegangen am 10. October.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns über das Verhalten des Phenylsulfurethans in alkalischer Lösung gegen Kaliumferricyanid berichtet¹⁾; man erhält, wenn man in kalter Lösung arbeitet, als Hauptproduct der Oxydation das Disulfid des Phenylsulfurethans — C. Liebermann's Phenylsulfurethansulfür²⁾:



arbeitet man dagegen in der Wärme und sorgt für einen erheblichen Ueberschuss des Oxydationsmittels, so entsteht als Hauptproduct eine Thioanhydroverbindung:



Das Verhalten anderer Sulfurethane wurde seiner Zeit nicht geprüft; da sich eine ähnliche Reaction der Thioanilide an einer grösseren Zahl von Beispielen als allgemein gültig erwies³⁾, so konnte

¹⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1076, 1811.

²⁾ Ann. d. Chem. 207, 159.

³⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1067; 20, 1895. — Jacobson und Süllwald, diese Berichte 21, 2627. — Jacobson und Ney, diese Berichte 22, 904. — Pfitzinger und Gattermann, diese Berichte 22, 1065. — Gattermann und Neuberg, diese Berichte 25, 1083. — Tust und Gattermann, diese Berichte 25, 3528.

man voraussetzen, dass auch das Verhalten des Phenylsulfurethans bei der Oxydation typisch für die Gruppe der aromatischen Sulfurethane sei.

Als indessen im hiesigen Laboratorium Hr. A. Kwaysser — gestützt auf diese Voraussetzung — bei einer Versuchsreihe, welche die Gewinnung eines Nitroamidothiophenols zum Ziel hatte, das *p*-Nitrophenylsulfurethan in eine Anhydroverbindung des nitrirten Orthoamidothiophenols überführen wollte:



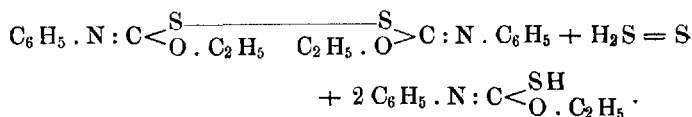
ergab es sich, dass das Kaliumferricyanid in diesem Falle durchaus anders wirkt, nämlich das Sulfurethan schon in der Kälte entschwefelt und einfach in die entsprechende Sauerstoffverbindung verwandelt.

Diese Beobachtung gab uns Veranlassung, noch einige andere Sulfurethane in Bezug auf ihr Verhalten bei der Oxydation zu prüfen. Die dabei gesammelten Erfahrungen theilen wir im Folgenden mit.

Vorher indess mögen einige Beobachtungen über

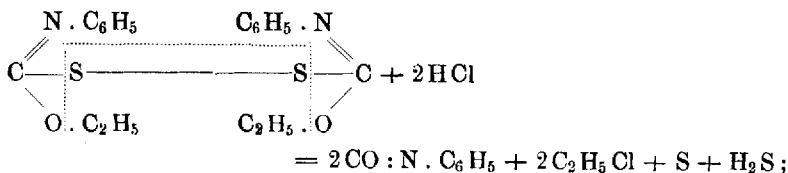
Spaltungen des Phenylsulfurethansulfürs

kurz erwähnt werden. Auf die ausserordentlich leichte Reducirbarkeit dieses Disulfids ist schon früher aufmerksam gemacht worden¹⁾; es kann hinzugefügt werden, dass die Reduction des Disulfids zum Sulfurethan auch äusserst glatt eintritt, wenn man dasselbe in warmer alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt:



Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten des Disulfids, wenn man in seine Benzollösung Salzsäuregas einleitet; während mit dem austretenden Salzsäuregas Chloräthyl — aber weder Schwefelwasserstoff, noch Aethylmercaptan — entweicht, erhält man eine Lösung, welche nach dem Verdunsten ein zähes Oel hinterlässt; in diesem Oel giebt sich die Anwesenheit von Phenylcyanat sofort durch den furchtbar stechenden Geruch zu erkennen; schärfer konnte man das Phenylcyanat noch identificiren, nachdem es durch Kochen mit Wasser in Carbanilid verwandelt war; jenes Oel enthält ferner neben Phenylcyanat noch freien Schwefel und Phenylsulfurethan. Das Auftreten dieser Producte findet in der folgenden Gleichung Erklärung:

¹⁾ Diese Berichte 19, 1073, 1813.



der hiernach gebildete Schwefelwasserstoff wird indessen nicht frei, sondern wirkt sofort auf noch unverändertes Phenylsulfurethansulfür, indem er dasselbe im Sinne der oben gegebenen Gleichung zu Phenylsulfurethan reducirt. — Die Abspaltung von Phenylcyanat bemerkt man auch bei der Einwirkung von wässriger concentrirter Salzsäure; das fein gepulverte Disulfid löst sich beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure zunächst einfach auf; lässt man aber die Lösung stehen, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung unter Abscheidung eines zähen, deutlich nach Phenylcyanat riechenden Oeles ein.

Oxydation des β -Naphtylsulfurethans.

Behufs Darstellung des β -Naphtylsulfurethans wurde zunächst β -Naphtylamin nach dem allgemeinen Verfahren von Billeter und Steiner¹⁾ in sein Senföl verwandelt, letzteres darauf mit der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol durch 1½ Tage auf dem Wasserbade gekocht. Die über β -Naphtylsenföl und β -Naphtylsulfurethan vorliegenden Angaben²⁾ können wir bestätigen.

Die Oxydation des β -Naphtylsulfurethans wollten wir anfänglich genau unter denselben Bedingungen ausführen, deren Anwendung beim Phenylsulfurethan zur Gewinnung des Phenylsulfurethansulfürs führt³⁾. Allein es zeigte sich, dass das β -Naphtylsulfurethan nicht so leicht in kalter Natronlauge löslich ist, wie das Phenylsulfurethan. Wir waren daher genöthigt, die Sulfurethanlösung in gelinder Wärme herzustellen, und wandten andererseits, um den Einfluss der höheren Temperatur ahzuschwächen, die Kaliumferricyanidlösung verdünnter an. So entstanden die folgenden Versuchsbedingungen:

1 g Naphtylsulfurethan wurde behufs leichterer Benetzbarkeit mit etwas Alkohol durchfeuchtet, darauf mit 7 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) versetzt und nach dem Verdünnen auf 35—40 ccm bei ca. 60—70° in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde portionenweise in 100 ccm einer 4 procentigen Kaliumferricyanidlösung eingetragen. Das Gemisch trübte sich sofort, nahm eine gelbe Farbe an und nach ganz kurzer Zeit schieden sich tafelförmige gelbliche Kryställchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos wurden. Das Oxydationsproduct ist als der Aethyläther eines Carbamidothionaphthols,

¹⁾ Diese Berichte 20, 229.

²⁾ Cosiner, diese Berichte 14, 61—62.

³⁾ Diese Berichte 19, 1076.

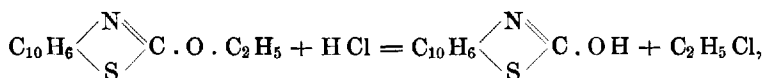
$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C.O.C_2H_5$, aufzufassen; es schmilzt bei 78—79°, löst sich in Benzol sehr leicht schon in der Kälte, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NSO$.

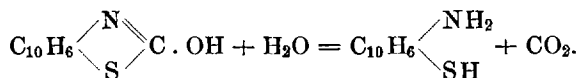
Procente: N 6.11, S 13.97.

Gef. » » 5.85, » 14.32.

Die Substanz wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert, kann demnach nicht ein Analogon des Phenylsulfurethansulfürs sein¹⁾. Die ihr oben ertheilte Structurformel wird durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bewiesen, aus denen hervorgeht, dass sie durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure zunächst zu einem Carbamidothionaphtol verseift wird:



welch letzteres dann bei der Spaltung durch Alkali Amidonaphtylmercaptan liefert:



Versetzt man das Oxydationsproduct mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich anfangs in Folge seines schwach basischen Charakters vollständig darin auf, und aus der Lösung fallen Goldchlorid und Platinchlorid gelbe krystallinische Doppelsalze; lässt man aber die salzsaure Lösung stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Kochen sehr erheblich vermehrt und bald die Flüssigkeit erfüllt. Das so entstandene Carb-

amidothionaphtol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C.OH$, wurde durch Lösen in

Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt; es stellt weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 235—236° dar, ist in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin sehr schwer, in kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7NSO$.

Procente: N 6.98, S 15.94.

Gef. » » 6.90, » 16.17.

Sein Natriumsalz fällt aus der wässrigen Lösung bei Zusatz von überschüssiger Natronlauge in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1813.

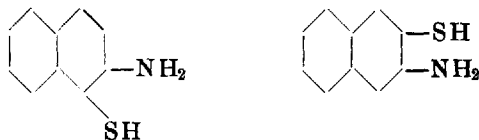
Analyse: Ber. für $C_{11}H_6NSONa$.

Procente: Na 10.32.

Gef. » » 10.98.

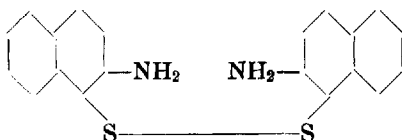
Ein dieser Verbindung entsprechendes Thiocarbamidionaphtol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot SH$, ist von Jacobson und Frankenbacher¹⁾, eine

entprechende Aethenylverbindung, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot CH_3$, von Süllwald²⁾, die Benzenyl- und Oxalylverbindung von A. W. v. Hofmann³⁾ dargestellt. Dem Amidothionaphtol, welches diesen durch Umwandlung von β -Naphthylaminderivaten entstandenen Anhydroverbindungen zu Grunde liegt, kann eine der beiden Structurformeln:



zukommen, von denen die erstere grössere Wahrscheinlichkeit besitzt, da bekanntlich $\alpha\beta$ -Naphthalinderivate sich weit leichter bilden als $\beta\beta$ -Derivate. Dieses Amidothionaphtol sowohl wie das zugehörige Disulfid ist bisher nur in amorphem Zustand erhalten worden; wir machten nun die Beobachtung, dass sich sein Disulfid leicht in ein hübsch krystallisirendes Chlorhydrat verwandeln lässt.

1 g Carbamidothionaphtol wurde mit 3 g Kali und 3 ccm Alkohol 3—4 Stunden auf 180° erhitzt, nachdem sich gezeigt hatte, dass die Spaltung durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak hier nicht so leicht eintritt wie bei der entsprechenden Phenylverbindung⁴⁾; durch die wässrige Lösung des Rohrinhalts wurde längere Zeit Luft durchgesaugt, wobei sich das Diamidodinaphtyldisulfid von vermuthlich folgender Substituentenstellung:



in gelben Flocken abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol auf; versetzt man nun seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und fügt dann Salzsäure zu, so wird durch den Zusatz der Säure die Lösung zunächst zwar wieder klar, nach kurzer

¹⁾ Diese Berichte 24, 1408.

²⁾ Diese Berichte 21, 2628.

³⁾ Diese Berichte 20, 1803.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1812.

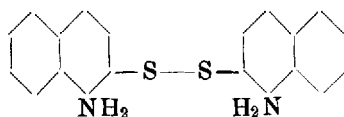
Zeit aber beginnt eine Krystallisation von dunkelgelben, seiden-glänzenden, zu Büscheln angeordneten Nadelchen. Dieselben erweisen sich als ein salzsaures Salz dadurch, dass sie in Berührung mit Ammoniak ihren Glanz sofort verlieren und die hellgelbe Farbe des ursprünglichen Disulfids annehmen, während sie in Berührung mit Wasser unverändert bleiben. Ganz dieselben Erscheinungen wurden beobachtet, als das Disulfid aus Süllwald's Aethenylverbindung der gleichen Behandlung unterworfen wurde; eine Chlorbestimmung an dem so erhaltenen salzsauren Salz zeigte, dass von den beiden Amidgruppen des Moleküls nur eine mit Chlorwasserstoff in Verbindung getreten ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 9.22.

Gef. » » 9.46.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das eben besprochene Diamidodinaphtyldisulfid durch die Fähigkeit zur Bildung eines gegen Wasser beständigen Chlorhydrats sich an Basisität der stellungs-isomeren Verbindung¹⁾:

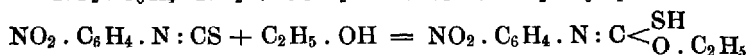
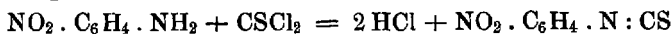


überlegen erweist, da das Chlorhydrat der letzteren von Wasser zer-
setzt wird²⁾.

Oxydation des *p*-Nitrophenylsulfurethans.

Nach einer kurzen Mittheilung von Losanitsch³⁾ erhält man das *p*-Nitrophenylsulfurethan, wenn man eine weingeistige stark alkalisch gemachte Lösung von *p*-Nitrilanilin mit Schwefelkohlenstoff kocht; doch ist, selbst wenn man das Kochen eine Woche lang fortsetzt, noch ein grosser Theil des Nitrilanilins unverändert.

Hr. A. Kwaysser⁴⁾ fand im hiesigen Laboratorium, dass unter Benutzung der Reactionen:



¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 20, 1802. — Jacobson, diese Berichte 20, 1899; 21, 2625. — Jacobson und Frankenbacher, diese Berichte 24, 1407.

²⁾ Vergl. über Stellungsisomere auch Ekbohm, diese Berichte 23, 1121; 24, 332.

³⁾ Diese Berichte 15, 470.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation: »Substitutionsproducte des Carbamidothiophenols und Phenylendiazosulfids« (Heidelberg 1892), S. 30.

die Ueberführung des *p*-Nitranilins in sein Sulfurethan äusserst glatt verläuft.

Das *p*-Nitrophenylsenföhl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CS}$, welches hier nach als Zwischenproduct gewonnen wurde und bisher noch nicht beschrieben ist, krystallisirt nach den Beobachtungen des Hrn. Kwaysser aus Eisessig in feinen lichtgelben Nadeln, schmilzt bei $112-113^\circ$ und ist leicht löslich in Benzol, Aether und warmem Eisessig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2$.

Procente: N 15.58, S 17.80.

Gef. » » 15.41, » 17.84.

Das *p*-Nitrophenylsulfurethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wurde in fast farblosen Nadeln vom Schmp. $177-178^\circ$ (Losanitsch $175-176^\circ$) erhalten; es löst sich leicht in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt; in warmem Benzol, Aether und Eisessig ist es leicht, in Ligroin nur spurenweise löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: N 12.42, S 14.18.

Gef. » » 12.63, » 14.56.

Während nun bei allen bisher untersuchten Thioaniliden und Sulfurethanen der momentane Eintritt der Oxydation durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung sich dadurch zu erkennen giebt, dass nach dem Vermischen der beiden Lösungen sofort starke Trübung durch Abscheidung des alkalionlöslichen schwefelhaltigen Oxydationsproducts erfolgt, beobachtet man in diesem Falle einen ganz anderen Verlauf. Giesst man die alkalische Lösung des *p*-Nitrophenylsulfurethans in Kaliumferricyanidlösung ein, so bleibt das Gemisch zunächst durchaus klar und zeigt eine Veränderung nur durch Annahme einer dunkleren Färbung an; erst nach mehrstündigem Stehen beginnt die Abscheidung eines Reactionsproducts, welche sich in einigen Tagen vollendet. Es erwies sich, dass die Ausbeute an diesem Product bei Verwendung einer grösseren Menge des Oxydationsmittels, als in den analogen Fällen benutzt war, besser wird. Hr. Kwaysser fand die folgenden Oxydationsbedingungen günstig: 4 g Nitrophenylsulfurethan werden fein zerrieben, mit etwas Alkohol durchfeuchtet und in 25 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) aufgelöst; durch Zusatz von Wasser wird das Flüssigkeitsvolum auf 137 ccm gebracht und in 183 ccm einer 20 procentigen Kaliumferricyanidlösung eingegossen. Das Gemisch bleibt im verschlossenen Kolben einige Tage stehen; man findet dann eine reichliche Menge langer, fast farbloser Nadeln abgeschieden, die zweckmässig durch mehrfache Krystallisation aus Benzol gereinigt werden.

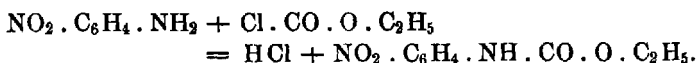
Das Oxydationsproduct bildet fast farblose, seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 132°, ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich; es erwies sich überraschender Weise als schwefelfrei; seine Analyse führte zur Formel des *p*-Nitrophenylurethans $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 51.40, H 4.77, N 13.37,

Gef. » » 51.68, 51.81, » 5.38, 5.20 » 13.15, 13.18.

Dass das Oxydationsproduct wirklich als *p*-Nitrophenylurethan anzusprechen ist, wurde noch dadurch erwiesen, dass es bei der Spaltung durch Kochen mit alkoholischem Kali *p*-Nitrilanin lieferte, ferner durch den Vergleich mit der synthetisch nach der Gleichung:



entstehenden Substanz. Letztere schon von Hager¹⁾ bearbeitete Reaction führten wir aus, indem wir 1 g *p*-Nitrilanin mit 10 g Benzol und 0.4 g Chlorkohlensäureester 3—4 Std. auf 130° erhitzen. Während Hager²⁾ das *p*-Nitrophenylurethan als hell- bis dunkelbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 129° beschreibt, erhielten wir es auch auf diesem Wege in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° — genau übereinstimmend mit dem Oxydationsproduct des *p*-Nitrophenylsulfurethans.

Nachdem sich nun in diesen Versuchen gezeigt hatte, dass das nitrierte Phenylsulfurethan sich bei der Oxydation so wesentlich verschieden von seinem Stammkörper verhält, musste sich die Frage aufdrängen:

»Ist es die Nitrogruppe allein, welche den Schwefel zwingt, bei der Oxydation auszutreten, oder haben andere negative Substituenten denselben Einfluss?«

Wir haben daher noch die

Oxydation des *p*-Bromphenylsulfurethans

zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht.

Das schon von Otto²⁾ und von Weith und Landolt³⁾ beschriebene *p*-Bromphenylsenföl, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CS}$, kann bequem durch Einwirkung von Thiophosgen auf *p*-Bromanilin gewonnen werden. Die Darstellung des *p*-Bromphenylsulfurethans, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Anlagerung von Alkohol an das Senföl ist schon von Dennstedt⁴⁾ ausgeführt; wir finden den Schmelzpunkt des Sulfurethans bei 108° (Dennstedt: 105°).

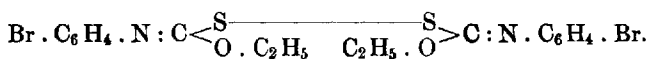
1) Diese Berichte 17, 2625.

2) Diese Berichte 2, 411.

3) Diese Berichte 8, 716.

4) Diese Berichte 13, 231.

Zur Oxydation wurden 25 g Sulfurethan mit etwas Alkohol durchfeuchtet, in 150 ccm Natronlauge gelöst, und die auf ca. 750 ccm verdünnte Lösung portionenweise in 295 ccm der kalten, 20 procentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz eingetragen. Das Gemisch trübte sich sofort, und nach ganz kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge gelber Nadelchen ab, die jedoch zusehends dunkler wurden und nach 3—4 Stunden eine dunkelrothe Farbe angenommen hatten. Ihre alkoholische Lösung, mit Thierkohle gekocht, wurde bald entfärbt, und beim Erkalten schoss nun das Oxydationsproduct in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 86—87° an. Es erwies sich durch die Analysen, eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung und die unten angegebenen Spaltungen als *p*-Bromphenylsulfurethansulfür,



Analyse: Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Br}_2$.

Procente: Br 30.85, N 5.42, S 12.38.

Gef. » » 31.12, » 5.72, » 12.19.

Moleculargewichtsbestimmung: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Br}_2$.

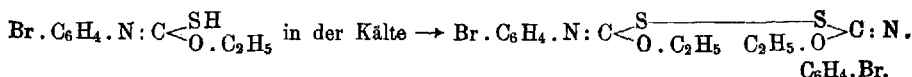
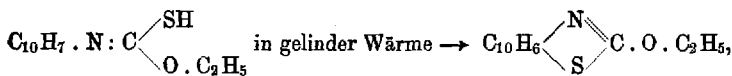
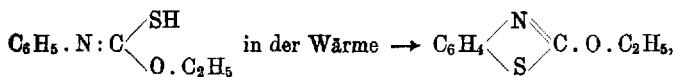
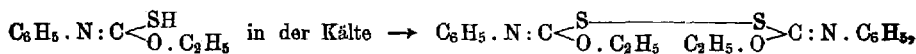
M = 517.

Gefunden: M = 480, 490, 484, 490.

Erhitzt man die Substanz mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so wird sie rasch in Bromphenylsulfurethan verwandelt. Sättigt man ihre alkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so scheidet sich reichlich Schwefel ab, und nach dem Eindampfen der davon filtrirten Lösung erhält man einen Rückstand, der zum grössten Theil aus salzsaurem *p*-Bromanilin besteht. Leitet man in die Benzollösung Salzsäuregas ein, lässt verdunsten und zieht darauf den Rückstand mit kaltem Ligroïn aus, so erhält man sehr schöne farblose, glänzende Nadeln, die in ausgezeichneter Weise den stechenden Geruch des Phenylcyanats zeigten und bei 62—64° schmolzen; eine nähere Untersuchung dieses Körpers, dessen Schmelzpunkt mit den über *p*-Bromphenylcyanat vorliegenden Angaben ¹⁾ nicht übereinstimmt, musste wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge unterbleiben; wendet man nach Entfernung desselben zum Extrahiren des noch bleibenden Rückstandes heisses Ligroïn an, so erhält man nun KrySTALLANSCHÜSSE von *p*-Bromphenylsulfurethan.

Es liefert nach den vorliegenden Versuchen bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung:

¹⁾ Dennstedt: Diese Berichte 13, 228; Gattermann und Cantzler: Diese Berichte 25, 1090.



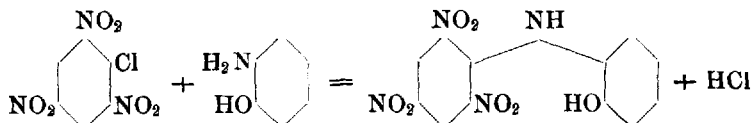
Von den bisher untersuchten Sulfurethanen zeigt demnach nur das *p*-Nitrophenylsulfurethan die Eigenthümlichkeit, das Schwefelatom gegen Sauerstoff auszuwechseln¹⁾; bei allen übrigen verläuft die Oxydation unter Wahrung des Schwefelgehalts.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

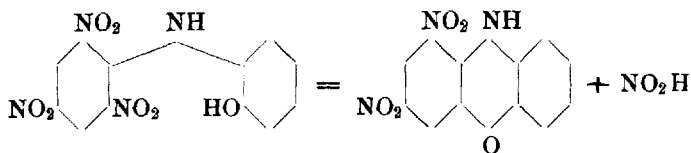
459. F. Kehrman und J. Messinger: Ueber die Einwirkung von Picrylchlorid auf monoalkyrlirte Orthodiamine.

(Eingegangen am 7. October.)

Vor Kurzem haben wir²⁾ mitgetheilt, dass Picrylchlorid mit monoalkyrlirten Orthodiaminen ähnliche Umsetzungen eingeht, wie nach einer Beobachtung von G. S. Turpin³⁾ mit dem Orthoamidophenol. Turpin hat gefunden, dass das in erster Phase aus Picrylchlorid und *o*-Amidophenol entstehende Picrylamidophenol



sich so leicht nach folgender Gleichung:



¹⁾ Als Nebenreaction ist die Entschwefelung durch Kaliumferricyanid auch bei der Oxydation der Thiobenzanilids beobachtet, vgl. diese Berichte 19, 1069.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 566.

³⁾ Chem. Soc. 1891, 1, 714.