

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2SO_2$ ¹⁾.

Procente: C 60.00, H 4.62, S 12.31, N 10.76.

Gef. » » 59.70, 59.79, » 4.29, 4.39, » 12.03, » 10.62.

Die Verbindung ist, wie nochmals hervorgehoben werden mag, farblos, und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich constituirten Benzidinsulfon, das auch in reinem Zustande eine gelbe Farbe besitzt.

Charakteristisch für das neue Sulfon ist seine enorme Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure. In einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes ruft die geringste Spur von salpetriger Säure eine intensive Blaufärbung hervor.

Der dabei entstehende Farbstoff ist von vergänglicher Natur; die blaue Farbe geht bald in eine wenig intensive rothbraune über, verdünnte Lösungen entfärben sich vollständig.

Die Empfindlichkeit des Diamidodiphenylmethansulfons gegen salpetrige Säure ist ebenso gross wie diejenige des *m*-Phenylen-diamins; der Umstand, dass es dieselbe Reaction wie mit salpetriger Säure nicht auch mit Diazverbindungen giebt, sichert ihm vielleicht eine Verwendung als Indicator beim Titriren aromatischer Amine mittels salpetrigsauren Natriums.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

519. K. A. Hofmann: Das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° und ein neues Isomeres.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. October.)

Die Einwirkung von Schwefel auf Anilin haben zuerst V. Merz und W. Weith ²⁾ studirt. Durch mehrtägiges Erhitzen von überschüssigem Anilin mit Schwefel bis zum Erlöschen der Schwefelwasserstoffentwicklung erhielten sie zwei neue schwefelhaltige Basen: Thioanilin und einfach geschwefeltes Thioanilin.

Die Bildung von Thioanilin haben ferner noch beobachtet E. B. Schmidt ³⁾ bei der Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin und L. Edeleano ⁴⁾ aus Chlorschwefel und Anilin in Chloroformlösung bei 50°.

¹⁾ Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden im offenen Rohr nach Kopfer-Perkin ausgeführt. Die Brauchbarkeit dieser Methode, auf die neuerdings Ulfers und v. Janson (diese Berichte 27, 97) aufmerksam gemacht haben, für schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen, ist dadurch erwiesen.

²⁾ Diese Berichte 3, 978; 4, 384.

³⁾ Diese Berichte 11, 1168.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 173.

Dass nun das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° als Diamidophenylsulfid aufzufassen ist, wurde von F. Krafft ¹⁾ durch Entamidiren bewiesen, wobei Phenylsulfid entstand. Die Stellung der Amidogruppen ist aber bisher nicht aufgeklärt worden. Ebenso wenig wurde ein Stellungsisomeres erhalten, während doch die Theorie 3 Diamidophenylsulfide erfordert, so lange die Stellung der Amidogruppen zu dem bindenden Schwefelatom symmetrisch ist. Die Versuche von Roorda Smit ²⁾ können nicht als Beweis für die Darstellung eines solchen Isomeren gelten.

Mir lag nun daran, die Constitution des Thioanilins kennen zu lernen und, wenn möglich, die beiden noch fehlenden Isomeren zu finden.

Stehen im Thioanilin, Schmp. 105°, die Amidogruppen in Orthostellung zum Schwefelatom, so ist zu erwarten, dass sich daraus durch Ammoniakabspaltung Thiodiphenylamin bilden könne. Dies ist auch der Fall, doch beweist dies nichts, da das Schwefelatom im Thioanilin, Schmp. 105°, wie auch in dem weiter unten beschriebenen Thioanilin, Schmp. 85°, seine Stellung zu den Amidogruppen ändern kann, z. B. schon beim Erhitzen mit Anilin und etwas Anilinchlorhydrat auf 170°. Ich werde darauf in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurückkommen.

Auf anderem Wege gelang es jedoch, die Ortho-Stellung der Amidogruppen zu beweisen.

Das harzige Nebenproduct bei der Darstellung von Thioanilin durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel ist nämlich nicht, wie Merz und Weith angeben, einfach geschwefeltes Thioanilin, $(C_{12}H_{11}N_2S)_2S$, sondern es ist identisch mit dem wohlbekannten, von A. W. Hofmann ³⁾ aus *o*-Amidobenzolsulfosäure dargestellten *o*-Diamidophenyldisulfid.

Zur bequemen billigen Darstellung schlage ich folgendes Verfahren vor.

100 g Anilin werden mit 35 g Schwefel 12 Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf wird mit 400 ccm 8 proc. Salzsäure heiss digerirt und nach dem Abkühlen filtrirt. Die gelösten Chlorhydrate werden bei 100° völlig getrocknet und mit 400 ccm siedendem Wasser das in sehr geringer Menge entstandene Thioanilin extrahirt. Der Rückstand giebt aus Alkohol unter Zusatz von 5 Vol. proc. reiner Salzsäure das Chlorhydrat in schwach gelblichen Nadeln oder bei schnellem Abkühlen in körnigen hellgelben krystallinischen Krusten.

Man kann aber auch nach dem Abblasen direct in Sprit lösen, zum Filtrat $\frac{1}{2}$ Vol. conc. Salzsäure setzen und zur Krystallisation ein-

¹⁾ Diese Berichte 7, 385.

²⁾ Diese Berichte 8, 1445.

³⁾ Diese Berichte 13, 1226.

engen, muss aber dann das Chlorhydrat mehrfach aus obiger Mischung umkrystallisiren. Aus 100 g Anilin werden 45—50 g krystallisirtes, bei 70° trockenes Chlorhydrat erhalten. Das so erhaltene Salz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum etwas Salzsäure, doch wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$.

Procente: N 8.8, Cl 22.0, S 20.0.

Gef. » » 9.0, 9.2, » 19.4, » 19.5, 19.9.

Die Base, aus mehrfach umkrystallisirtem Chlorhydrat abgeschieden, krystallisirt aus 50 proc. Weingeist in hellgelben, prachtvoll irisirenden, 6 seitigen, stark gestreiften Platten oder bei langsamer Abscheidung in langen Nadeln. Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S_2$.

Procente: N 11.2, C 58.1, H 4.8, S 25.9.

Gef. » » 11.1, » 57.9, » 5.2, » 25.9.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von M. Krüger¹⁾ modificirten Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

Das Moleculargewicht wurde nach der Gefrierpunktmethode in Benzol zu $M = 258$ gefunden. Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2$: $M = 248$.

Die Lösung in Sprit färbt sich auf Zugabe von verdünnter Salzsäure und etwas Bleisuperoxyd intensiv gelbstichig-roth.

Nach Gattermann's Methode wurde die Diazoverbindung in absolutem Alkohol mit Kupferpulver zersetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und aus dem Filtrat durch Destilliren Phenylsulfhydrat gewonnen. Dieses liess sich identificiren durch die kirschrothe Färbung beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, das gelbe Bleisalz und die in langen, seidglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung mit Sublimat: C_6H_5SHgCl . Beim Stehen der ätherischen Lösung an der Luft schieden sich allmählich Krystalle vom Schmelzpunkte 60° ab, also Phenylsulfid. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte salzsaure Lösung des Chlorhydrates schied sich Schwefel in Masse ab. Das gebildete Amidothiophenol gab mit Benzoylchlorid das aus Alkohol in langen farblosen Nadeln krystallisirende Benzenylderivat vom Schmelzpunkte 113°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NS$.

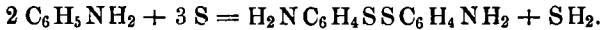
Procente: N 6.7.

Gef. » » 7.0.

In alkoholischer Lösung mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat gekocht giebt das Amidothiophenol einen schönen blauvioletten Farbstoff, der bei zweistündigem Erhitzen mit engl. Schwefelsäure auf 100° eine Sulfosäure bildet, welche in Wasser mit intensiv rothstichig-blauer Farbe löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte .27, 609.

Es entsteht also beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel vor dem Thioanilin sicher *o*-Diamidophenyldisulfid nach der Gleichung:



Erhitzt man dieses in Anilinlösung während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $170-180^\circ$ unter allmählichem Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Bleioxyd, so färbt sich dieses schwarz und aus dem Reactionsproducte konnte nach dem von Merz und Weith angegebenen Reinigungsverfahren Thioanilin vom Schmelzpunkte 105° mit allen charakteristischen Reactionen isolirt werden. Man darf wohl annehmen, dass hierbei keine Umlagerung stattfindet, und wir haben somit das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmelzpunkte von 105° als *o*-Diamidophenylsulfid anzusprechen.

In merkwürdiger Uebereinstimmung mit dem Verlaufe der Schwefelung von freiem Anilin steht die nun zu besprechende Bildung von *p*-Thioanilin und *p*-Diamidophenyldisulfid in einer Reaction.

Erhitzt man 100 g Anilin mit 50 g salzsaurem Anilin und 45 g Schwefel 6—7 Stunden auf 175° , so enthält das bräunlichgelbe Reactionsproduct vorwiegend *p*-Diamidophenylsulfid neben einer Base von der empirischen Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$, sowie geringe Mengen Thiodiphenylamin. Hat man zu hoch erhitzt, so besitzt die im Wesentlichen nur Thiodiphenylamin enthaltende Schmelze eine grüne bis grünblaue Färbung. Nach dem Abblasen des Anilins aus dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch wird der Rückstand mit 700 ccm 4 procentiger Salzsäure im Wasserbade 1 Stunde lang digerirt, die meistens trübe, gelbe Lösung decantirt und die Salzsäure zur Hälfte mit verdünnter Natronlauge abgestumpft. Man trennt von dem ausgeschiedenen braungelben Harze, was durch Erhitzen zum Sieden erleichtert wird, und fällt aus dem Filtrate mit überschüssigem Alkali das neue Thioanilin zunächst als hellgelbes Harz. Dies wird in kaltem Alkohol eben gelöst und durch Zusatz von $\frac{1}{5}$ Volum reiner 36 procentiger Salzsäure als Chlorhydrat erhalten. Die Krystallisation erfolgt meist nach mehrstündigem Stehen. Durch Abduften bei niederer Temperatur lässt sie sich vermehren. Das zunächst gelblich gefärbte Chlorhydrat wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gereinigt. Sehr geringe Mengen Zinnchlorür verhindern die bisweilen namentlich bei Gegenwart von Eisen eintretende Grün- resp. Blaufärbung, welche auf einer Oxydation beruht. Selbstredend wird das Zinn vor dem letzten Umkrystallisiren mit Schwefelwasserstoff entfernt. Ausbeute 35 g.

Das Chlorhydrat stellt entweder ein mikrokrystallines, unter dem Mikroskop aus kugelig vereinten Nadeln bestehendes weisses Pulver oder lange, leicht verfilzende, farblose Nadeln dar. In salzsäurehaltigem Alkohol wird es durch Bleisuperoxyd zunächst grün, dann intensiv

blau gefärbt. Mit viel rauchender Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt entsteht eine prachtvoll smaragdgrüne Lösung. Beim Eingiessen in viel Wasser tritt eine äusserst intensive violetterthe Färbung auf, die beim Uebersättigen mit Natronlauge in Gelbroth umschlägt. Durch Erhitzen auf 150° während 2 Stunden entsteht ein in Natronlauge mit prachtvoll rothstichig blauer Farbe lösliches Sulfoprodukt. Mit englischer Schwefelsäure erhitzt tritt rothviolette Färbung auf, beim Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge schön rothviolette Lösung.

Bei 70° und im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2SCl_2$.

Procente: N 9.7, S 11.1, Cl 24.5.

Gef. » » 9.8, 9.4, » 11.0, 10.6, » 23.9, 23.8.

Es findet also beim Trocknen ein geringer Verlust von Salzsäure statt.

Die Base lässt sich nur aus völlig reinem Chlorhydrat krystallisirt erhalten. Aus viel siedendem Wasser krystallisirt sie in schön glänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 85.5° . Aus 50procentigem Weingeist erhält man grosse, irisirende, farblose, nach dem Trocknen silberglänzende Plättchen vom Schmelzpunkte 85.5 . Aus ätherischer Lösung schiessen bei vorsichtigem Verdunsten zolllange, radial vereinte Spiesse an. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2S$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.7, H 5.6, N 12.9, S 14.8.

Gef. » » 66.4, » 5.7, » 13.3, » 14.5.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol ergab $M = 237$ und $M = 221$; berechnet $M = 216$.

Durch Entamidirung nach Gattermann entsteht Phenylsulfid. Das erhaltene Präparat destillirte schliesslich bei $290-295^{\circ}$, besass den charakteristischen Geruch und ergab:

Analyse: Ber. Procente: S 17.2.

Gef. » » 16.8.

Es liegt also sicher Diamidophenylsulfid vor. Die Verschiedenheit vom Thioanilin von Merz und Weith folgt schon aus der beträchtlichen Schmelzpunktsdifferenz von 20° . Ferner giebt die neue Base in salzsaurem Sprit mit etwas Bleisuperoxyd eine prachtvoll grünblaue Lösung, Thioanilin Schmp. 105° jedoch färbt sich zunächst rosa, bei mehr Bleisuperoxyd violetterth.

Das Sulfat der neuen Base ist in Wasser leicht löslich und nicht charakteristisch. Das Pikrat, in Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in kugelig vereinten gelben Nadeln. Ein Platin- oder Goldchlorwasserstoffsäures Salz zu erhalten gelang nicht, da durch gedachte Reagentien sofort Oxydation erfolgt.

Beim Destilliren des Chlorhydrates erfolgt Zerfall in Salzsäure, Ammoniak, Anilin und ein rückständiges dunkelgrünes, in Spritlösung durch Eisenchlorid smaragdgrün sich färbendes Harz. Thiodiphenylamin konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit 15 procentiger Salzsäure auf 180—190° während 16 Stunden. Die Destillation der freien Base giebt neben Anilin Schwefelwasserstoff und rückständigem Harz kein Thiodiphenylamin.

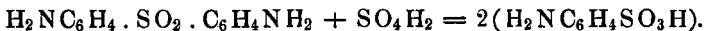
Das Benzoylderivat ist in Alkohol wie auch in Aceton sehr schwer löslich und bildet aus ersterem krystallisirt ein weisses mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 234°. Das dem Thioanilin Schmp. 105° entsprechende Derivat ist leichter löslich in genannten Solventien und schmilzt bei 255°. Sonst sind beide sehr ähnlich.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Gemenge gleicher Volumina Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht ein aus Weingeist in federförmig vereinten Nadeln krystallisirendes farbloses Diacetylproduct vom definitiven Schmp. 185°. Das von Merz und Weith erhaltene Analogon schmilzt bei 213—215°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.3.
Gef. » » 9.4.

Die Lösung dieses Körpers in Eisessig entfärbt Permanganat und zwar annähernd soviel, als der Bildung eines Sulfons entspricht, doch gelang es mir bis jetzt noch nicht, dieses krystallisirt zu erhalten. Beim Erhitzen des zur Trockne gebrachten Filtrates vom Mangansuperoxyd mit 14 Procent Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure auf 150—160° während 2 Stunden trat Spaltung ein. Es konnte in bekannter Weise Sulfanilsäure abgeschieden werden. Ausser durch den Vergleich der Krystalle und die Krystallwasserbestimmung erfolgte die Identificirung durch Ueberführen in Chinon beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Freilich ist die Ausbeute wenig befriedigend, aus 10 g Base 2.5 g krystallisirte Sulfanilsäure. Auch wäre eine Umlagerung nicht undenkbar. Sieht man hiervon ab, so ist die Parastellung der Amidogruppen sehr wahrscheinlich gemacht. Die Spaltung würde dann entsprechend dem für Phenylsulfon bekannten Vorgang erfolgen nach:



Der Zusammenhang meines Thioanilins vom Schmp. 85.5° mit der folgenden Base dürfte aber die Auffassung als *p*-Diamidophenylsulfid als völlig berechtigt erweisen.

Aehnlich wie bei der Darstellung von Thioanilin aus Schwefel und Anilin zunächst *o*-Diamidophenylsulfid entsteht, bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit einem Gemenge der Base und ihres Chlorhydrates bei Gegenwart von Wasser *p*-Diamidophenylsulfid, welches durch stärkeres Erhitzen in *p*-Thioanilin übergeht.

100 g Anilin werden mit 50 g 36 procentiger Salzsäure und 35 g Schwefel im Kolben ohne Kühler vorsichtig erhitzt, so dass in circa 3 Stunden die Temperatur unter theilweiser Verdampfung des Wassers auf 150° steigt. Nun wird bei aufgesetztem Kühler weitere 6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Steigert man schliesslich die Temperatur auf 180° (bei abgenommenem Kühler), so findet, im selben Maasse als das Disulfid verschwindet, Bildung von *p*-Thioanilin statt, so dass dieses auch mit befriedigender Ausbeute auf diesem Wege gewonnen werden kann. Bei Verwendung von trockenem Anilinchlorhydrat gelang es mir auch bei niederer Temperatur nicht das Disulfid zu erhalten.

Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes entspricht völlig dem für das *p*-Thioanilin angegebenen Verfahren. Ausbeute: aus 100 g Anilin 30 g reines Chlorhydrat.

In reinem Zustande stellt das Chlorhydrat lange, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die bisweilen zu kugeligen Aggregaten zusammentreten. In Spritlösung bringt Bleisuperoxyd eine intensiv kirschrothe Färbung hervor. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen violett und giebt alsdann in Wasser eine weinrothe Lösung, beim Uebersättigen mit Natronlauge prächtig violettroth.

Bei 70° und im Vacuum getrocknete Substanz ergab für $C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$:

Analyse: Ber. Procente: N 8.7, S 19.9, Cl 22.1.
Gef. » » 8.8, 9.0, » 19.0, » 22.0.

Die Base ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Aether oder verdünntem Weingeist in langen farblosen Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist jedoch sehr deutlich gelb gefärbt und wird auf Salzsäurezusatz farblos. *o*-Diamidodisulfid ist in Lösung, wie im krystallisirten Zustande gelb gefärbt. Der Schmelzpunkt wurde bei 80° constant.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S_2$.

Procente: N 11.2, S 25.8.
Gef. » » 11.0, » 26.2.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Benzol nach Raoult ergab $M = 257$ statt $M = 248$.

Durch Zersetzung der Diazoverbindung in Alkohol mit Kupferpulver und Sättigen mit Schwefelwasserstoff wurde eine alkoholische Lösung von Thiophenol erhalten. Nach dem Abdampfen der mit Wasser verdünnten Lösung, bis der Alkohol grossentheils entfernt war, wurde mit Aether das Thiophenol extrahirt. Charakterisirt durch den Siedepunkt, die prächtige kirschrothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen, die Bildung des ausgezeichnet krystallisirenden Quecksilberderivates, $C_6H_5SIHgCl$, mit 57.8 pCt. Hg

statt 58.1. Beim Stehen der ätherischen Lösung an der Luft schied sich das Disulfid vom Schmp. 59.5° ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}S_2$.

Procente: C 66.1, H 4.6, S 29.3.

Gef. » » 66.3, » 4.6, » 28.7.

Leitet man durch die erwärmte Lösung des Chlorhydrates in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, so fällt Schwefel aus und in Lösung bleibt das Amidophenylmercaptan. Aus diesem wurde mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ein in prächtigen langen Nadeln krystallisirendes Acetylproduct vom Schmp. 182° erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte Substanz ergab:

Analyse: Ber. für C_8H_9NOS .

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.0, 8.3.

Die Moleculargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol ergab nach der Siedepunktmethode $M = 198$ statt 165. Beim Kochen des Amidothiophenols mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in Alkohol entstand keine Färbung, während die Ortho- und Metaverbindung hiermit leicht zu violetten Farbstoffen zusammentreten.

Oxydirt man die Lösung in Eisessig mit Permanganat, bis die Färbung einige Minuten bestehen bleibt, und erhitzt das abgeschiedene Oxydationsproduct mit Schwefelsäure auf 100° während einer halben Stunde, so entsteht Sulfanilsäure bis zu 60 pCt. der theoretischen Menge. Identificirt wurde diese durch die Bestimmung des Krystallwassergehaltes, die Bildung von Helianthin und die Ueberführung in Chinon beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Die Base, Schmp. 80°, ist also *p*-Diamidophenyldisulfid.

Ersetzt man nach Sandmeyer's Methode die Amidogruppen durch Brom, so entsteht unter gleichzeitiger Spaltung durch das reducirende Cuprosalz das *p*-Bromthiophenol. Ich fand den Schmelzpunkt der aus Aether krystallisirenden farblosen Verbindung zu 73°, wie dies Hübner und Alsberg¹⁾ angegeben haben. Auch erhielt ich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die sehr charakteristische, intensiv grüne, dann blaue Färbung, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Das Acetylderivat der nicht reducirten Base, dargestellt durch mehrstündiges Sieden dieser mit einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus 50procentigem Alkohol in kleinen, schwach gelben, körnigen Aggregaten oder glänzenden Plättchen vom Schmp. 205°. Giebt in salzsaurem Sprit mit Bleisuperoxyd keine Färbung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 327,

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$.

Procente: C 57.8, H 4.8, N 8.4.

Gef. » » 57.4, » 4.9, » 8.2.

Nun hat E. B. Schmidt¹⁾ aus Chlorschwefel und Acetanilid ein Dithioacetanilid vom Schmp. 215—217° erhalten. Dies gab durch Verseifung u. s. w. eine aus heissem Wasser in schönen, oft zolllangen, glasglänzenden und grünlich gefärbten, dünnen Nadeln krystallisierende Base vom Schmp. 78—79°. Das Chlorhydrat konnte Schmidt nicht darstellen wegen zu grosser Veränderlichkeit an der Luft.

R. Leuckart²⁾ hat nach der nach ihm benannten Methode *p*-Amidothiophenol dargestellt, aber nicht weiter untersucht. Das von ihm erhaltene Acetamidoparathiophenol krystallisirt aus Alkohol in schönen Blättchen vom Schmp. 163°, wurde aber nicht analysirt. Durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung wurde *p*-Acetamidophenyldisulfid in hellgrauen Blättern vom Schmp. 213—214° erhalten. Die daraus dargestellte Base ist nach Leuckart leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht zersetzlich und schmilzt bei 81—82°. Genannter Autor hält sie für identisch mit dem Schmidt'schen Präparat. Weitere Angaben fehlen.

Ich habe nach Leuckart's Methode aus *p*-Nitranilin das *p*-Amidothiophenol dargestellt und dieses, sowie das daraus erhältliche Disulfid mit den von mir erhaltenen Basen identificirt durch die Farbenreactionen, sowie durch den Schmelzpunkt der Base. Doch schmolz das aus dem *p*-Amidothiophenol erhaltene Acetamidoparathiophenol bei 182° und bildete bei langsamer Ausscheidung aus der weingeistigen Lösung feine, glänzende, farblose, bis 5 mm lange Nadeln, ebenso wie das aus der von mir dargestellten Base erhaltene Product. Es ist somit auch der synthetische Beweis für die Parastellung der Amidgruppen in dem Diamidophenyldisulfid vom Schmp. 80° erbracht.

Da aus dem diese Base enthaltenden Reactionsgemisch durch längeres Erhitzen bei wenig erhöhter Temperatur das Thioanilin vom Schmp. 85° entsteht, so wird schon hierdurch für dieses die Auffassung als *p*-Diamidophenylsulfid wahrscheinlich, so dass im Vereine mit den oben mitgetheilten Thatsachen gesagt werden darf: Schwefel tritt bei der Einwirkung auf freies Anilin in die Orthostellung zur Amidgruppe, indem zunächst *o*-Diamidophenyldisulfid, dann *o*-Diamidophenylsulfid oder das Thioanilin von Merz und Weith, Schmp. 105°, entsteht, während bei Gegenwart von Salzsäure *p*-Diamidophenyldisulfid und weiter *p*-Diamidophenylsulfid oder Thioanilin vom Schmp. 85° entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 11, 1168.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 197. Vergl. auch G. Lustig, Gazz. chim. 21, 213.

An Stelle von Salzsäure kann auch, jedoch nur unvortheilhaft, Schwefelsäure verwendet werden.

Zur Trennung des Disulfides vom Monosulfid, denn das Reactions-gemisch kann beide zugleich enthalten, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, setzt man zu dem Basengemisch eine 3procentige Lösung von Schwefelsäure in Wasser, so dass annähernd das doppelte der zur Salzbildung nöthigen Säure vorhanden ist, und erhitzt zum Sieden. Ist viel Disulfid vorhanden, so bleibt ein Theil des Sulfates ungelöst, der Rest scheidet sich beim Erkalten nahezu quantitativ ab. Das Sulfat des Monosulfides ist dagegen sehr leicht löslich.

Zum Vergleiche wurde das *m*-Amidothiophenol nach Leuckart's Methode¹⁾ dargestellt. Dieses giebt mit Bleisuperoxyd in salzsäurehaltigem Sprit nur eine unbedeutende Braungelbfärbung. Beim Kochen mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in Alkohol entsteht eine intensiv grüne Lösung, beim Eingiessen in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure schlägt die Farbe in ein prächtiges Rothblau um. Das Acetyl-*m*-amidothiophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen, fächerartig gruppirten Nadeln vom definitiven Schmp. 208°.

Steigert man bei der Darstellung des neuen Thioanilins oder des *p*-Disulfides schliesslich die Temperatur auf 190—195° und erhält dabei während 2 Stunden, so entsteht Thiodiphenylamin in grosser Menge neben einem neuen Körper, der im unreinen Zustande ein braungelbes, durch Oxydation an der Luft sich grünfärbendes Harz darstellt, durch ein complicirtes Isolirungsverfahren aber in langen gelben Nadeln erhalten werden kann. Die Untersuchung über diesen letzten Theil der Reaction zwischen Schwefel und salzsaurem Anilin, wie auch zwischen Schwefel und *o*-Toluidin habe ich bereits abgeschlossen und werde thunlichst bald darüber berichten.

520. Roland Scholl: Ueber Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate.

(Eingegangen am 13. October.)

Vor etwa 10 Jahren haben Carstanjen und Ehrenberg²⁾ gleichzeitig mit Steiner³⁾ die für die Constitutionserkenntniss der Fulminate grundlegende Beobachtung gemacht, dass Knallquecksilber mit concentrirter Salzsäure behandelt in Hydroxylamin und Ameisen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 197.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232.

³⁾ Diese Berichte 16, 1484 und 2420.