

sucht worden ist¹⁾. Cassirer erhielt das *o*-Cyandiphenylmethan fest, während wir es anfangs nicht fest erhielten. Der letzte strenge Winter hat nun auch unser Präparat erstarren machen, so dass wir die Beobachtungen Cassirer's vollkommen bestätigen können.

270. Otto Fischer: Ueber *p*-Diamidobenzylsulfid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor Kurzem (diese Berichte 28, 879) wurde mitgetheilt, dass das Reductionsproduct von *p*-Nitrobenzylacetat beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff *p*-Diamidobenzylsulfid vom Schmp. 104—105° gebe. Dieselbe Beobachtung machten gleichzeitig auch Dimroth und J. Thiele (diese Berichte 28, 914). G. Fischer und ich theilten auch mit, dass *p*-Amidobenzylalkohol, in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Diamidobenzylsulfid liefere.

Es war durch diesen Sachverhalt der früher als *p*-Amidobenzylalkohol angesehene Körper als schwefelhaltig erkannt. Es sind nun bereits einige der früher mitgetheilten Abkömmlinge des Diamidosulfids nach dieser veränderten Sachlage controlirt worden, so dass nunmehr vollständige Klarheit herrscht. Auch die in unserer letzten Arbeit angedeutete Synthese des Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Schwefelalkali ist inzwischen ausgeführt worden und hat dasselbe Product geliefert.

Das Chlorhydrat ist nach der Analyse von Dimroth und Thiele nach der Formel $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$ zusammengesetzt.

Für das Bromhydrat fand H. Melzer folgenden Gehalt:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HBr$.

Procente: Br 39.4.

Gef. » » 39.1.

Die Diacetylverbindung und Dibenzoylverbindung zeigen die von G. Fischer und mir angegebenen Eigenschaften und sind nach den Formeln $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ und $C_{28}H_{24}N_2O_2S$ zusammengesetzt, wie auch Dimroth und Thiele fanden.

Es blieben somit von den von G. Fischer und mir angeführten Verbindungen noch die Benzylidenverbindungen zu controliren übrig.

Dieser Aufgabe hat sich Hr. H. Melzer unterzogen, welcher auch die Synthese des *p*-Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid ausgeführt hat. Es wurden dabei stets sowohl das aus Nitrobenzylacetat, sowie auch das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Schwefelalkali

¹⁾ Hr. Prof. Gabriel machte mich freundlichst hierauf aufmerksam.

gewonnene Sulfid mit den betreffenden Aldehyden condensirt und die correspondirenden Präparate mit einander verglichen. Es wurde überall Identität nachgewiesen.

Was nun zunächst die Darstellung des *p*-Dinitrobenzylsulfids betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass J. Strakosch dasselbe schon unter Händen gehabt hat (diese Berichte 5, 698). Strakosch beschreibt die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf alkoholisches Schwefelammon und behauptet, dabei das *p*-Nitrobenzylmercaptan, $C_6H_4(NO_2)CH_2SH$, vom Schmelzpunkt 140° erhalten zu haben. Nach den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen entsteht dabei jedoch als Hauptproduct das *p*-Dinitrobenzylsulfid vom Schmp. 159° . Es fand sich, dass, einerlei, ob man alkoholisches Schwefelammon anwendet, oder ob man *p*-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff einleitet¹⁾, immer hauptsächlich *p*-Dinitrobenzylsulfid und nur wenig Mercaptan entsteht. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man mit Kaliumsulfhydrat oder mit Kaliumsulfid operirt.

Das *p*-Dinitrobenzylsulfid ist in Alkohol schwer löslich und lässt sich am zweckmässigsten aus Benzol krystallisiren. Man erhält dabei schöne glänzende Blättchen vom Schmp. 159° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4S$.

Procente: C 55.26, H 3.95, S 10.5.

Gef. » » 55.6, » 4.3, » 10.64.

Zur Ueberführung in das *p*-Diamidobenzylsulfid wurde der feingepulverte Nitrokörper mit Alkohol aufgeschlämmt und nun mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzintt.

Die Lösung des salzsauren Salzes schied mit Natronlauge das Amidosulfid in silberglänzenden Blättchen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei 105° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S$.

Procente: C 68.8, H 6.65.

Gef. » » 68.5, » 7.0.

Die Benzylidenverbindungen dieses aus *p*-Nitrobenzylsulfid gewonnenen Amidosulfids wurden in derselben Weise dargestellt, wie dies für das aus *p*-Nitrobenzylacetat entstehende Amid angegeben ist (diese Berichte 24, 729).

Die Benzylidenverbindung wurde in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe in weissen sternförmigen Nadeln vom Schmp. 95° erhalten.

¹⁾ Nach letzterer Methode haben Gabriel und Posner das *o*-Dinitrobenzylsulfid aus *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen (diese Berichte 27, 3521).

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_2S$.

Procente: S 7.6.

Gef. » » 8.0.

Die *o*-Oxybenzylidenverbindung (aus Salicylaldehyd) schmilzt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei $176-177^\circ$. Sie ist in reinem Zustande nicht röthlich, sondern bildet goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: S 7.08.

Gef. » » 7.2.

Die entsprechende Verbindung aus Zimmtaldehyd bildet, wie früher angegeben, weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt ebenfalls etwas höher, wie früher gefunden wurde, nämlich bei $158-159^\circ$ (statt 155°) liegt.

Analyse: Ber. Procente: S 6.8.

Gef. » » 7.0.

Von sonstigen Derivaten des *p*-Diamidobenzylsulfids hat Hr. F. Bofinger noch folgende analysirt.

Die *p*-Nitrobenzylidenverbindung, aus *p*-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.) und *p*-Diamidobenzylsulfid (1 Mol.) durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 120° erhalten, bildet, aus Eisessig krystallisirt, gelbe bei 173° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4SO_4$.

Procente: C 65.88, H 4.31, N 10.98, S 6.27.

Gef. » » 65.59, » 4.60, » 11.06, » 6.00.

Der Sulfoharnstoff des *p*-Diamidobenzylsulfids bildet ein in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, welches durch mehrstündiges Kochen des Sulfids mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung gebildet wird. Die Substanz schmilzt über 220° und ist alkalionlöslich. Es reagirt nur 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. des Sulfids.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S_2$.

Procente: C 62.94, H 4.89, N 9.79, S 22.37.

Gef. » » 63.00, » 5.25, » 10.24, » 21.46.

Da die Verbindung weder Säure noch Basis ist, dürfte sie den 13 gliedrigen Ring $S \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{array} \right\rangle C : S$ enthalten.

Phtalid des Diamidobenzylsulfids. Erhitzt man 1 Mol. des Sulfids mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 130 bis 140° , so erhält man nach dem Erkalten eine feste, gelbliche Masse, welche zunächst mit Sodalösung behandelt und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Phtalid bildet grosse, gelbliche Nadeln, welche fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin

sind, schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie schmelzen bei 225°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{20}N_2SO_4$.

Procente: C 71.4, H 3.97, N 5.55, S 6.35.

Gef. » » 71.1, » 4.28, » 5.66, » 6.13.

p-Dibenzylsulfidtetrazo- α -naphthol. Dieser Azofarbstoff wird in bekannter Weise gewonnen. Es fällt ein violetter Niederschlag aus, welcher, aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt, kleine dunkelrothe Krystalle mit grünlichem Reflex bildet. Dieselben schmelzen bei 198° unter Zersetzung, sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig. Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violett.

Der Analyse gemäss liegt die Verbindung $S(CH_2C_6H_4N:N \cdot C_{10}H_6OH)_2$ vor.

Analyse: Ber. Procente: C 73.65, H 4.69, N 10.1, S 5.77.

Gef. » » 73.4, » 5.0, » 10.1, » 5.5.

p-Dibenzylsulfidtetrazo- β -naphthol. Wird ebenfalls in bekannter Weise gewonnen und bildet aus Alkohol-Chloroform schönrothe Blättchen vom Schmp. 237°. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und wässriger Kalilauge. In conc. Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff prachtvoll kirschroth.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{26}N_4SO_2$.

Procente: C 73.65, H 4.69, N 10.1, S 5.77.

Gef. » » 73.47, » 5.1, » 10.2, » 5.5.

p-Dibenzylsulfidtetrazo-resorcin. Durch Einwirkung von Resorcin auf die schwefelsaure Lösung des Bisdiazodibenzylsulfids bei Gegenwart von essigsauerm Natron erhält man einen braungelben Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol als braunes, krystallinisches Pulver gewonnen wurde. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig und schmilzt unter Zersetzung bei 211°. In conc. Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff mit gelbbrauner Farbe, ebenso in verdünntem Alkali.

Der Analyse gemäss besitzt er die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}N_4SO_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 64.19, H 4.53, N 11.53, S 6.58.

Gef. » » 63.9, » 4.8, » 11.52, » 6.3.

p-Toluidin aus *p*-Diamidobenzylsulfid. Das Sulfid hält den Schwefel nicht besonders fest gebunden, so wird schon mit Silberlösung Schwefelsilber abgeschieden. Auch bei energischer Reduction, z. B. nach Bamberger mittels Amylalkohol und Natrium, wird der Schwefel eliminirt und *p*-Toluidin gebildet, welches durch Ansäuern des Reaktionsgemisches und Abtreiben des Amylalkohols als salzsaures Salz gewonnen wurde. Die Base wurde durch Destillation

mit verdünnter Natronlauge in schönen weissen Blättchen von den bekannten Eigenschaften gewonnen.

p-Diamidodiphenylmethan aus *p*-Diamidobenzylsulfid. Auch bei Condensation mit Anilin, Toluidin u. s. w. wird der Schwefel leicht aus dem Molekül entfernt und es verhält sich das Sulfid wie ein Amidoalkohol. *p*-Diamidobenzylsulfid wurde z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf 150—160° mit dem doppelten Gewicht Anilin und mit etwa ebensoviel Chlorzink in *p*-Diamidodiphenylmethan übergeführt. Die feste Schmelze wurde mit Wasserdampf vom Anilin befreit, dann der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt.

Es wurde nach dem Verdampfen des Aethers ein hellgelbes Oel erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Ligroïn gewann man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88°. Dieselben erwiesen sich als schwefelfrei.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

	Procente:	C	78.78,	H	7.07.
Gef.	»	»	78.6,	»	7.29.

271. N. Zelinsky und W. Rudewitsch: Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen über auf synthetischem Wege erhaltene cyclische Grenzkohlenwasserstoffe, über welche der Eine von uns ¹⁾ vor einiger Zeit berichtet hat, sind wir jetzt, ausgehend von den symmetrischen Diäthylpimelinsäuren zu einem neuen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{20}$ gelangt, der seiner Bildungsweise nach als 1.3-Diäthylhexamethylen anzusehen ist.

Zur Darstellung der Diäthylpimelinsäuren haben wir die nachstehenden Methoden verwandt:

1. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumcyanbuttersäureester.
2. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumäthylmalonsäureester.
3. Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumpentantetracarbonsäureester ²⁾.

Die erste Methode lieferte uns die grösste Ausbeute an Diäthylpimelinsäuren, wengleich die Darstellung genügender Quantitäten

¹⁾ Diese Berichte 28, 780; 24, 4002.

²⁾ Nach dieser letzteren Methode haben Perkin und Prentice (Chem. Soc. 59, 835) eine Diäthylpimelinsäure erhalten.