

## 84. Otto Schmidt: Die Sulfurirung des Thioanilins.

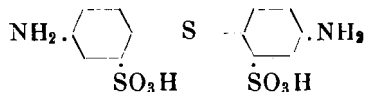
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 22. Jan. 1906; mitgeth. in d. Sitzung am 29. Jan. v. Hrn. J. Houben.)

Bei der Einwirkung von Schwefel auf Anilin entsteht, wie Merz und Weith <sup>1)</sup> fanden, ein Diamidophenylsulfid vom Schmp. 105<sup>o</sup><sup>1)</sup> bzw. 108<sup>o</sup><sup>2)</sup>; in dieser Verbindung nehmen die Amidogruppen die *p*-Stellungen zum Schwefelatom ein, denn die Verbindung entsteht auch aus Bis-*p*-nitrophenylsulfid durch Reduction, wie Nietzki und Bothof <sup>2)</sup> zeigten.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thioanilin in der Wärme untersuchten bereits Merz und Weith <sup>3)</sup>. Die dabei auftretenden Farbenercheinungen können nach den Angaben der genannten Forscher als Reaction auf die Anwesenheit von Thioanilin dienen.

Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte geht nun das Thioanilin von Merz und Weith in schwefelsaurer Lösung mit Leichtigkeit in eine Disulfosäure über. In dieser Disulfosäure nehmen die Sulfosäuregruppen nicht die *o*-, sondern die *m*-Stellung zur Amidogruppe ein; der Verbindung kommt die Constitution:



zu; eine isomere Verbindung, in der die Sulfosäuregruppen die *o*-Stellung zur Amidogruppe innehaben, könnte bei der Sulfurirung des Thioanilins nicht aufgefunden werden.

Diese Beobachtung erscheint zunächst auffällig; denn man sollte annehmen, dass wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Toluidin<sup>4)</sup> ein Gemisch der isomeren Sulfosäuren entstände, da in dem Moleküle des Thioanilins die beiden Amidogruppen nach den Substitutionsregelmässigkeiten die Sulfosäuregruppen in die *o*-Stellung dirigiren, das Schwefelatom dagegen in die *m*-Stellung zu den Amidogruppen. Die Beobachtung wird jedoch verständlich, wenn man die Resultate der Arbeit von Armstrong und Berry<sup>5)</sup> berücksichtigt, in der nachgewiesen wurde, dass Anilin theilweise in Metanilsäure übergeführt wird, wenn man Anilinsulfat in rauchende Schwefelsäure einträgt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 384—395 [1871]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3262 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 4, 389 [1871].

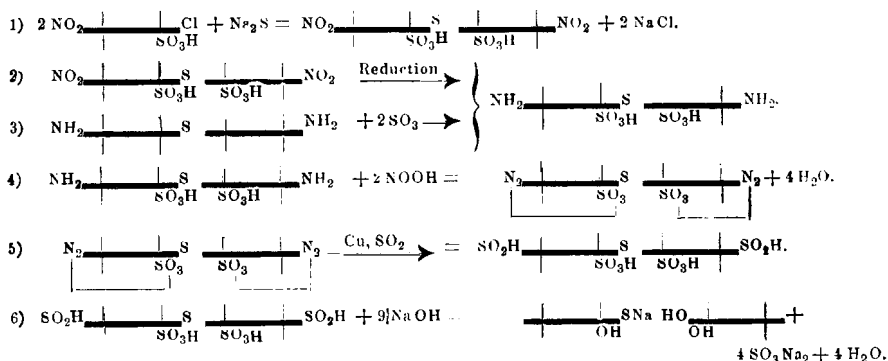
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 126, 155 [1863]; Z. 1869, 212.

<sup>5)</sup> Proc. chem. Soc., No. 226; Beilstein, Ergänzungsband II, 322.

Diese Versuchsbedingungen waren ähnliche wie bei den folgenden Versuchen, und so wird es verständlich, dass bei der Sulfurierung des *p,p*<sub>1</sub>-Diamidophenylsulfids die *p,p*<sub>1</sub>-Diamidophenylsulfid *o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure entsteht, da unter diesen Verhältnissen die dirigierende Wirkung des Schwefelatomes durch die Wirkung der theilweise in *m*-Stellung, also nach demselben Platze, dirigirenden Amidogruppe verstärkt wird. Dies Resultat steht also mit der von Holleman gegebenen Substitutionsregel in Uebereinstimmung<sup>1)</sup>.

Der Constitutionsbeweis der obigen Thioanilindisulfosäure wurde durch Auf- und Abbau geführt. Sie wird auch erhalten, wenn man die aus *p*-Nitrochlorbenzol-*o*-sulfonsäure und Natriumsulfid darstellbare *p,p*<sub>1</sub>-Dinitrophenylsulfid-*o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure reducirt. Wenn man ferner obige Thioanilindisulfosäure in die Diazoverbindung verwandelt, in dieser die Diazogruppe nach Gattermann durch die Sulfinsäuregruppe ersetzt und die so erhaltene Verbindung mit Alkali verschmilzt, so entstehen Brenzcatechin und Thiobrenzcatechin.

Folgende Gleichungen geben die genetischen Beziehungen der in dieser Abhandlung vorkommenden Verbindungen und den Weg des Constitutionsbeweises für die obige Thioanilindisulfosäure.



Die Stellung der Sulfosäuregruppen in der Thioanilindisulfosäure ist durch diese Reactionen bewiesen. Die Thioanilindisulfosäure liefert bei der Diazotirung eine durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Diazoverbindung.

*p,p*<sub>1</sub>-Diamido-phenylsulfid-*o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure aus Thioanilin.

5.0 g Thioanilin (rein) wurden fein gepulvert und in 25 g conc. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 20, 206—234 [1901].

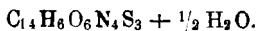
dann abgekühlt und im Verlaufe einer Stunde mit 30 g rauchender Schwefelsäure von 60 pCt. Anhydridgehalt portionenweise versetzt. Die Beendigung der Sulfurirung erkennt man daran, dass ein Tropfen des Sulfurierungsgemisches sich vollkommen klar in Alkali löst. Ist dies noch nicht der Fall, so setzt man noch etwas rauchende Schwefelsäure zu. Nach Beendigung der Sulfurirung giesst man auf Eis; die *p, p*<sub>1</sub>-Diamidophenylsulfid-*o, o*<sub>1</sub>-disulfosäure fällt sofort als weisses, feines Pulver aus; man erwärmt, kocht schliesslich die wässrige Suspension 1/2 Stunde, lässt langsam erkalten und nutschet ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Erhalten 8.6 g, berechnet 8.7 g. Die Thioanilindisulfosäure ist in Wasser so gut wie unlöslich.

*p, p*<sub>1</sub>-Bisdiazophenylsulfid-*o, o*<sub>1</sub>-disulfosäure.

Giesst man eine mit der berechneten Menge Nitrit versetzte Lösung von thioanilindisulfosaurem Alkali unter Eiskühlung in überschüssige, verdünnte Salzsäure, so fällt sofort das Dianhydrid der *p, p*<sub>1</sub>-Bisdiazophenylsulfid-*o, o*<sub>1</sub>-disulfosäure, 
$$\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2$$
 aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus 27.8 g der Disulfosäure wurden 28.0 g der Diazoverbindung erhalten, während die Theorie 29.4 g verlangt. Die so erhaltene Diazoverbindung war einheitlich und rein, denn sie änderte bei den folgenden Reinigungsverfahren ihre physikalische Eigenschaften nicht. Ein geringer Theil der Diazoverbindung scheidet sich beim Diazotiren nicht aus, sondern bleibt in der wässrigen Flüssigkeit anscheinend als Diazoniumsalz gelöst. Auch dieser Theil der Diazoverbindung stellt anscheinend kein Isomeres dar, da er mit  $\alpha$ -Naphtol denselben Azofarbstoff liefert wie die Hauptmenge.

Die Diazoverbindung wurde zur Analyse in concentrirter, warmer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.400 gelöst; diese Lösung wurde durch ein Hartfilter filtrirt und dann in destillirtes Wasser einlaufen gelassen. Die Diazoverbindung löst sich glatt und ohne merkliche Zersetzung in der concentrirten Salpetersäure, offenbar unter Bildung eines Diazoniumnitrates und Sprengung des Ringes des cyclischen Diazoniumsulfonates. Beim Einlaufen der Salpetersäurelösung in Wasser tritt sofort Rückbildung des cyclischen, inneren Diazoniumsalzes ein, das in prächtigen, kleinen, broncefarbenen Blättchen ausfällt. Diese verpuffen bei 120—123°, sind lichtempfindlich und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; die so gereinigte Substanz hält hartnäckig geringe Mengen von Salpetersäure fest, die erst durch längeres Liegen im Vacuumexsiccator entfernt werden.

0.1429 g Sbst.: 0.1840 g CO<sub>2</sub>, 0.0279 g H<sub>2</sub>O. — 0.1651 g Sbst.: 0.2126 g CO<sub>2</sub>, 0.0249 g H<sub>2</sub>O. — 0.1699 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 754 mm). — 0.3219 g Sbst.: 0.5518 g BaSO<sub>4</sub>.



Ber. C 35.38, H 1.72, N 13.76, S 23.58.

Gef. » 35.11, 35.12, » 2.17, 1.69, » 13.48, » 23.63.

Das innere Salz der *p,p*<sub>1</sub>-Bisdiazophenylsulfid-*o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure ist durch seine ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnet; durch Kochen mit Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol wird die Substanz kaum verändert; beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure ist auch nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-stündigem Kochen noch unveränderte Diazoverbindung nachweisbar. Concentrirte, warme Salpetersäure, selbst rauchende Salpetersäure, wirken kaum auf die Verbindung ein. In Folge der grossen Beständigkeit der Substanz versagen die üblichen Methoden zur Bestimmung des Diazostickstoffes von Bamberger <sup>1)</sup>, sowie Tie-  
mann und Ludwig <sup>2)</sup>, welche auf der leichten Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Wasser unter Abspaltung von Stickstoff beruhen.

Die Bestimmung des Diazostickstoffes lässt sich jedoch leicht ausführen, wenn man die von Tröger und Ewers <sup>3)</sup> bei der Bestimmung des Diazostickstoffes in den arylthiosulfonsauren und arylsulfinsauren Diazosalzen benutzte Methode etwas modificirt. Zu dem Zwecke wird ein kleines Kölbchen mit einem Gemisch aus der abgewogenen Menge der Substanz und groben Glasperlen beschickt; das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein bis auf den Boden reichendes Gasleitungs- und ein mit dem unteren Theile des Stopfens abschneidendes Ableitungsrohr trägt; aus dem Kölbchen wird nun zunächst die Luft durch Kohlensäure verdrängt, wobei man zweckmässig wie bei der Stickstoffbestimmung durch Verbrennung evacuirt; ist alle Luft durch Kohlensäure verdrängt, so verbindet man das Gasableitungsrohr mit einem mit Kalilauge beschickten Schiff'schen Azotometer und senkt dann das Kölbchen in ein Oelbad, das man langsam auf 150–160° erwärmt; die Substanz zersetzt sich ganz langsam und regelmässig, ohne zu verpuffen, unter Stickstoffentwickelung; nach ca. 10 Minuten ist die Zersetzung beendet, und man treibt den Rest des im Kölbchen befindlichen Stickstoffes durch einen kräftigen Kohlensäurestrom in das Azotometer. Der so erhaltene Stickstoff ist jedoch noch nicht rein; er muss von den ihn verunreinigenden Gasen durch eine Verbrennung nach der Methode von Dumas befreit werden. Zu dem Zwecke schaltet man zwischen den Kohlensäureentwicklungsapparat und das Brennrohr ein T-Stück

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2598 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2045 [1882]; vgl. auch die Zusammenstellung der Literaturangaben in H. Meyer's Analyse und Constitutionsermittlung organischer Verbindungen (Berlin 1903, 595).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 372.

ein und verbindet das obere Ende des den unreinen Stickstoff enthaltenden Schiff'schen Azotometers mit einem Schenkel des T-Stückes, entfernt durch Evacuiren alle Luft aus dem System, lässt Kohlensäure nachströmen und wiederholt diese Operationen mehrfach. Dann wird das Brennrohr erhitzt, der unreine Stickstoff langsam, mit Kohlensäure gemischt, durchgeleitet und nunmehr endgültig gemessen. Die so erhaltene Resultate stimmen in genügender Weise mit der Theorie überein.

0.1498 g Sbst.: 17.06 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1509 g Sbst.: 16.85 ccm N (19°, 756 mm).

Ber. N 13.76. Gef. N 13.29, 13.00.

Die volumetrische Bestimmung des Diazostickstoffes giebt bekanntlich stets zu niedrige Werthe<sup>1)</sup>. Durch obige Reinigung des Stickstoffes werden 1—2 ccm fremder Gase entfernt.

*p,p*<sub>1</sub>-Diamido-phenylsulfid-*o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure und *p*-Nitrochlorbenzol-*o*-sulfosäure.

28.0 g *p*-nitrochlorbenzol-*o*-sulfosaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst; in die kochende Lösung tröpfelte langsam eine Lösung von 12.0 g krystallisiertem Natriumsulfid ein. Nach Beendigung des Zulaufens wurde nach 3 Stunden gekocht. Die Lösung, die sich stark gelbroth gefärbt hatte, wurde dann abgekühlt, mit überschüssiger Salzsäure und portionenweise mit 22 g Zinkstaub bis zum Farbumschlag (tiefgelbroth in schwach hellgelb) versetzt. Die obige Thioanilindisulfosäure schied sich hierbei als graues, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab, das abfiltrirt wurde. Ausbeute 4.9 g. Die so gewonnene Thioanilindisulfosäure war in jeder Beziehung identisch mit der aus *p,p*<sub>1</sub>-Diamidophenylsulfid erhaltenen. Die aus ihr gewonnene Bisdiazophenylsulfiddisulfosäure zeigte gleichfalls alle Eigenschaften der oben beschriebenen Diazoverbindung.

Ueberführung des Dianhydrids der *p,p*<sub>1</sub>-Bisdiazophenylsulfid-*o,o*<sub>1</sub>-disulfosäure in Brenzcatechin und Thiobrenzcatechin.

10.0 g obiger Diazoverbindung wurden nach der Vorschrift von Gattermann<sup>2)</sup> in wässriger, schwefelsaurer Suspension mit schwefliger Säure und Kupferpulver behandelt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung trat bald Lösung ein. Die von wenig Kupfer abfiltrirte Lösung gab mit Kochsalz keinen Niederschlag einer Sulfinsäure; sie wurde alkalisch gemacht; erwärmt, von den ausgeschiedenen Kupferoxyden durch Filtration befreit, und im Vacuum im Kohlensäurestrom zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde direct mit Kali-

<sup>1)</sup> Hans Meyer, l. c. S. 591.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1139 [1899.]

hydrat verschmolzen. Die Schmelze wurde im Verlauf von einer Stunde langsam und unter Rühren auf 280° erhitzt und dann erkalten gelassen, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und von wenig Schmutz abfiltrirt; dann wurde das Filtrat ausgeäthert. Der ätherische, getrocknete Auszug hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 1.1 g eines dunklen, ausgesprochen thioartig riechenden Oeles. Ein Theil desselben wurde mit Wasserdampf destillirt; es ging ein farbloses, sauer reagierendes Oel über, das alle typischen Reactionen des Thiobrenzcatechins zeigte. Besonders trat die charakteristische Eisenchloridreaction<sup>1)</sup> mit aller Schärfe ein. Da dieses Oel ein gelbes Bleisalz lieferte, das in verdünnter Salpetersäure theilweise löslich war, so ist anzunehmen, das neben Thiobrenzcatechin, dessen Bleisalz in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, auch nach dessen Disulfidderivat, *o,o*<sub>1</sub>-Dioxyphenyldisulfid, vorhanden war, das sehr leicht aus Thiobrenzcatechin durch Oxydation vermittelt Luftsauerstoff entsteht und dessen Bleisalz in verdünnter Salpetersäure löslich ist<sup>2)</sup>.

Ein anderer Theil des oben erhaltenen Oeles wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiacetatlösung versetzt; die ausgeschiedenen gelben Bleisalze von Thiobrenzcatechin und *o,o*<sub>1</sub>-Dioxyphenyldisulfid wurden abfiltrirt und das Filtrat ausgeäthert; der feste Rückstand des Aetherauszuges zeigte ausgesprochenen Phenolgeruch, lieferte ein in Essigsäure lösliches Bleisalz, reducirte Fehling'sche Lösung beim Kochen und gab auch mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction des Brenzcatechins.

#### 85. A. Gutbier und A. Krell: Ueber Derivate des Palladosammins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über organische Derivate des Palladosammins und Doppelsalze der Palladohalogenide<sup>3)</sup> haben wir das Verhalten von Pallado-Chlorid und -Bromid gegen Benzylamin, Dibenzylamin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin und Chinolin studirt.

<sup>1)</sup> Haitinger, Wiener Monatsh. 4, 171 [1883]

<sup>2)</sup> Haitinger, l. c., S. 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 2105, 2107, 3869 [1905]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].