

Der den Reaktionen des Thoriums folgende Teil der Pechblende wird zur genaueren Erforschung der neuen Substanz das wohlfeilste Ausgangsmaterial vorstellen.

Der Jagor-Stiftung zu Berlin sage ich besten Dank für die Gewährung von Mitteln zu der obigen Untersuchung.

Berlin, Chemisches Institut der Universität, 29. Oktober 1907.

638. Fr. Fichter, J. Fröhlich und Marx Jalon: Über das 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiol. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfinazofarbstoffe.

(Eingegangen am 17. Oktober 1907.)

Die Schwefelfarbstoffe lösen sich in Schwefelalkali auf und gehen aus dieser Lösung direkt auf ungebeizte Baumwolle, wo sie, durch Oxydation an der Luft in unlösliche Verbindungen übergeführt, festhaften. Man erklärt dieses Verhalten durch die Annahme, in den Schwefelfarbstoffen seien neben einer oder mehreren chromophoren Gruppen, die den verschiedensten Farbstoffkategorien angehören können, Disulfidgruppen vorhanden, welche unter Übergang in Mercaptangruppen die Löslichkeit in Schwefelalkali bedingen und auf der Faser wieder als Disulfide fixiert werden¹⁾. Dieser Annahme gemäß muß es möglich sein, einem beliebigen Farbstoff, z. B. einem Azofarbstoff, die färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu verleihen, indem ihm Mercaptan- bzw. Disulfidgruppen einverleibt werden. Aber die Einführung einer einzelnen Mercaptangruppe scheint doch nicht zu genügen, um einer Azofarbstoffmolekel die nötige Leichtlöslichkeit in Schwefelalkali und die Fixierbarkeit auf der Faser zu verschaffen: man darf dies aus den Versuchen von P. Friedländer und F. Mauthner²⁾ über Azofarbstoffe aus dem Haitingerschen Phenoldisulfid, sowie aus der Untersuchung von Hermann A. Müller³⁾ über Azofarbstoffe aus dem 4.4'-Diamino-2.2'-dinitrodiphenyldisulfid schließen. Wir stellten uns darum die Aufgabe, einen Azofarbstoff möglichst einfacher Art aufzubauen, der zwei Mercaptangruppen enthält, und zwar hofften wir einen besonders günstigen Effekt bei Orthostellung der beiden Mercaptangruppen erwarten zu dürfen⁴⁾.

¹⁾ P. Friedländer und F. Mauthner, *Buntrocks Ztschr. für Farben- und Textilindustrie* 3, 333 [1904].

²⁾ a. a. O.

³⁾ *Buntrocks Ztschr. für Farbenindustrie* 5, 357 [1906].

⁴⁾ Ein kurzer Auszug aus unserer Arbeit ist in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel 19, 42 [1907] veröffentlicht.

Als Ausgangsmaterial diente die von Foth¹⁾ beschriebene 2-Nitro-4-aminotolyl-5-sulfosäure (Formel I²⁾); die aus ihr erhaltene Diazo- Verbindung wurde nach Leuckart³⁾ mit Kaliumxanthogenat in Reaktion gebracht. Es bildet sich das Kaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosäure (Formel II).

Man löst 55 g Kaliumxanthogenat in sehr wenig Wasser und rührt 100 g des Diazoanhydrids aus der 2-Nitro-4-aminotolyl-5-sulfosäure mit der Lösung zu einem dicken Brei an, der in der Schale auf dem Wasserbad allmählich erwärmt wird. Schon bei 30° beginnt die Stickstoffentwicklung, und bei 70° verläuft die Reaktion stürmisch. Aus der kalten Lösung scheidet sich das neue Kaliumsalz langsam in hellbraunen, ganz kleinen Prismen aus. Zur Bestimmung des Krystallwassers darf nur auf 150° erwärmt werden, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Das Salz ist in Wasser und in heißem Alkohol leicht löslich.

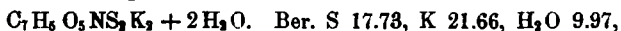


Ber. S 23.89, K 9.73, H₂O 6.71.

Gef. » 24.78, 24.68, » 9.27, 10.05, » 6.50, 6.72.

Durch Verseifung mit Hilfe von Kaliumhydroxyd wird die Xanthogenatgruppe durch eine Mercaptangruppe ersetzt, und es entsteht das durch seine dunkelrote Farbe ausgezeichnete Dikaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure (Formel III).

20 g des Kaliumsalzes der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosäure werden in 100 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 4 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelrote Verseifungsflüssigkeit wird schließlich eingedampft, bis am Boden Krystalle des roten Thioisalzes auftreten. Beim Abkühlen erhält man eine reichliche Ausscheidung von fast schwarzen, glänzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop als dunkelrote Prismen erscheinen. Sie enthalten zwei Molekeln Krystallwasser, das sie bei 100—110° abgeben, unter Hellerwerden der Farbe.



Gef. » 17.50, » 21.42, » 9.43, 9.58.

Als Mercaptan reagiert das Salz mit Bleiacetat unter Bildung eines hellgelben Niederschlags.

Sowohl das feste Kaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure, als namentlich seine wäßrige Lösung oxydieren sich an der Luft nach und nach zum entsprechenden Disulfid, dem Kaliumsalz des 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids (Formel IV), das hellgelb gefärbt und viel schwerer löslich ist als das Thioisalz.

Eine konzentrierte Lösung des roten Thioisalzes wird durch einen durchgesaugten Luftstrom oxydiert; die hellgelbe Oxydationsflüssigkeit läßt das

¹⁾ Ann. d. Chem. **280**, 300 [1885].

²⁾ Siehe die Zusammenstellung der Formeln am Schluß.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 179 [1899].

Kaliumsalz der Disulfidsulfosäure in Nadeln ausfallen. Zum Umkrystallisieren benützt man verdünnten Alkohol (in reinem Alkohol ist das Salz unlöslich) und erhält so lange, gelbe Nadeln, die an der Luft allmählich ihren Glanz verlieren. Das Krystallwasser entweicht glatt bei 120°.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_4K_2 + 5H_2O$. Ber. S 19.35, K 11.81, H_2O 13.59.
Gef. » 19.26, » 11.50, » 13.25.

Das Kaliumsalz besitzt einen bitteren Geschmack.

Durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure erhält man das 1-Methyl-2-Aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid, farblose Kryställchen aus Wasser.

$C_{14}H_{18}O_6N_2S_4$. Ber. N 6.43, S 29.38.
Gef. » 6.62, » 29.08.

Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde das Kaliumsalz des 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids in das entsprechende Sulfochlorid übergeführt, das als 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid (Formel V) zu bezeichnen ist.

10 g des getrockneten Kaliumsalzes des Disulfidsulfosäure werden mit 15 g Phosphorpentachlorid innig verrieben und im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbad etwa 4 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann mit viel Eiswasser zersetzt, das sich ausscheidende Rohchlorid nach dem Abfiltrieren sorgfältig getrocknet und aus reinem Toluol krystallisiert. Das reine Sulfochlorid bildet schwach bräunlich gefärbte, schön ausgebildete Säulen und schmilzt bei 208°. An der (feuchten) Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz, doch sind sie gegen Wasser und gegen Alkohol ziemlich beständig.

$C_{14}H_{10}O_8N_2Cl_2S_4$. Ber. N 5.27, Cl 13.30, S 24.05.
Gef. » 5.60, » 13.11, » 24.34.

Wenn das 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid mit Zinn und konzentrierter Salzsäure in der Hitze reduziert wird, so verwandelt sich einerseits die Nitrogruppe in eine Aminogruppe, andererseits aber wird die Sulfochloridgruppe zur Mercaptangruppe reduziert, und drittens endlich wird die Disulfidbindung unter Rückbildung des Mercaptans gesprengt. Das Produkt ist also ein *o*-Toluidin, das in den Stellungen 4 und 5 je eine Mercaptangruppe enthält und dadurch als ein Abkömmling des noch unbekanntes Dithiobrenzkatechins erscheint. Wir bezeichnen den Körper als 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiol (Formel VI). Isoliert wurde zunächst das Chlorhydrat.

Je 3 g des fein zerriebenen Sulfochloriddisulfids werden mit 20 g granuliertem Zinn und mit konzentrierter Salzsäure in einem Kölbchen auf freier Flamme unter lebhaftem Schütteln bis zur völligen Lösung erwärmt und dann vom unverbrauchten Zinn durch ein Glaswollefilter getrennt. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wodurch ein weißes Zinndoppelsalz gefällt wird. Zur Entzinnung wird dasselbe auf dem Gooch-Tiegel gesammelt, in möglichst wenig heißer, mäßig verdünnter Salzsäure ge-

löst und wieder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gefällt; diese Operation wird so lange wiederholt, bis der weiße, krystallinische Niederschlag auf dem Platinblech keine Asche mehr hinterläßt. Das erhaltene Chlorhydrat des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols wird im Vakuumexsiccator über festem Natron getrocknet; es ist recht beständig.

$C_7H_9NS_2, HCl$. Ber. Cl 17.07, S 30.87.
Gef. » 17.55, » 30.50.

Das Chlorhydrat des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols löst sich nur in angesäuertem Wasser ohne Zersetzung auf. Beim Zusatz von Alkali fällt ein Niederschlag aus, der aber im Überschuß löslich ist.

Sehr charakteristisch ist das Bleimercaptid des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols, das sich durch seine orangerote Farbe auszeichnet, und aus den Lösungen des Chlorhydrats mit Bleiacetat erhalten wird. Die Farbvertiefung gegenüber den gewöhnlich gelb gefärbten Bleisalzen der Mercaptane wird durch die Anwesenheit der Aminogruppe bedingt.

Das freie 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiol ist sehr leicht oxydierbar und verwandelt sich schon unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in ein ganz unlösliches, disulfidartiges Oxydationsprodukt, dessen Molekulargröße nicht festzustellen ist.

Wenn man die Lösung des Chlorhydrats des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der Einwirkung der Luft überläßt, so fällt ein gelbes, anscheinend amorphes Pulver aus, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder aus.

$C_7H_7NS_2$. Ber. S 37.89. Gef. S 37.94.

Zur weiteren Charakterisierung des 1-Methyl-2-aminophen-4.5-dithiols wurden noch Alkyl- und Acetylderivate dargestellt.

Der 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiol-diäthyläther entsteht beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Äthyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung im Rohr auf 80°. Er bildet ein dickflüssiges Öl von basischen Eigenschaften, das bei 225—227° unter 25 mm Druck siedet, aber beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt wird.

$C_{11}H_{17}NS_2$ Ber. C 58.07, H 7.54, N 6.18, S 28.21.
Gef. » 57.67, 58.24, » 7.56, 7.81, » 6.71, » 27.98.

Das mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Sulfat krystallisiert aus heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser in farblosen, seidglänzenden, langen Nadeln.

$(C_{11}H_{17}NS_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Ber. S 29.00. Gef. S 27.55.

Erwärmt man das Chlorhydrat des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so werden die beiden Mercaptangruppen acetyliert; die Aminogruppe ihrerseits aber nimmt zwei Acetylreste auf, so daß also ein vierfach acetyliertes Derivat entsteht, das

1-Methyl-2-Diacetaminophen-4.5-dithiol-diacetat¹⁾. Der Körper krystallisiert am besten aus einem Gemisch von Toluol und Petroläther in Form von bräunlichen Täfelchen vom Schmp. 114.5°; er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, aber unlöslich in Petroläther und in Wasser.

$C_{15}H_{17}O_4NS_2$ (Tetraacetylderivat).

Ber. C 53.05, H 5.05, N 4.14, S 18.90.

Gef. > 53.39, 53.23, » 5.41, 5.37, » 4.31, » 18.85.

$C_{13}H_{15}O_3NS_2$ (Triacetylderivat). Ber. C 52.48, H 5.08, N 4.72, S 21.57.

Schon beim längeren Kochen mit Wasser wird das Tetraacetylderivat zum Teil verseift, und beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löst es sich glatt auf, indem die Mercaptangruppen ihre Acetylreste verlieren.

Das Chlorhydrat des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols läßt sich in normaler Reaktion diazotieren. Wir haben die erhaltene Diazolösung mit β -Naphthylamin in Reaktion gebracht und dadurch eine Azokombination erhalten, welche dem am Anfang dieser Arbeit ausgesprochenen Postulat vollkommen entspricht; der Körper ist ein Azofarbstoff ganz einfacher Art mit zwei Mercaptangruppen in Orthostellung. Man muß allerdings annehmen, daß beim Diazotieren des 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiols infolge der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure nicht das Dithiolderivat, sondern ein disulfidartiges Oxydationsprodukt des Azokörpers erhalten wird. Das Produkt wäre demgemäß zu bezeichnen als 1-Methylphen-4.5-disulfid-2-azo- β -Naphthylamin (Formel VIII), wobei natürlich die Frage einer möglichen Polymerie unentschieden bleiben muß.

Das 1-Methyl-2-Aminophen-4.5-dithiol-chlorhydrat wird in eiskalter, salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiert; vorübergehend tritt eine violette Färbung auf, die bei Zugabe einer genügenden Menge von Nitrit verschwindet. Die klare, farblose Diazolösung wird mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und mit der Lösung der berechneten Menge von β -Naphthylaminchlorhydrat vereinigt. Der ausfallende dunkelrote Azokörper wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und mit Alkohol möglichst gereinigt und stellt dann ein dunkelrotes, amorphes Pulver dar, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf.

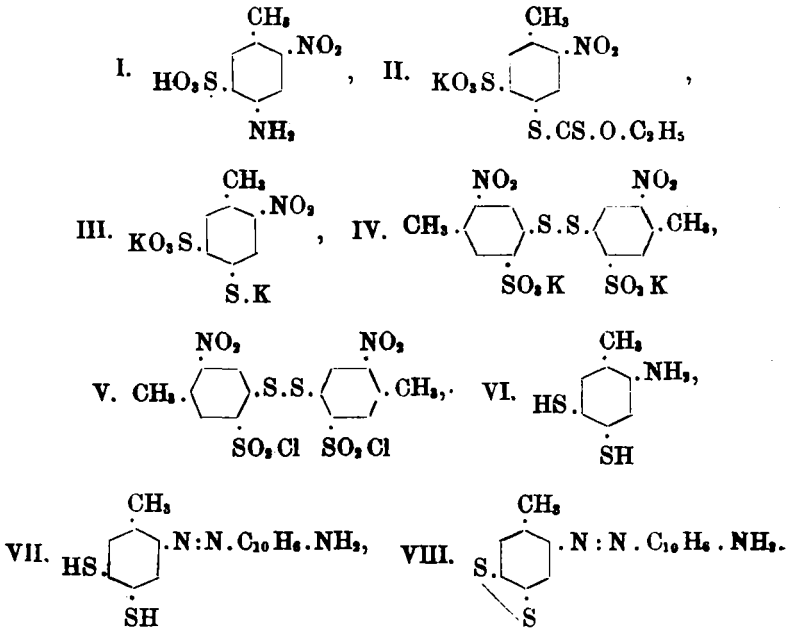
$C_{17}H_{13}N_3S_2$. Ber. S 19.83. Gef. S 20.87, 21.06.

Das 1-Methylphen-4.5-disulfid-2-azo- β -Naphthylamin löst sich in wäßrigem Schwefelalkali mit dunkelroter Farbe auf. Daß dabei eine Reduktion zum Dithiol (Formel VII) stattfindet, wird dadurch wahrscheinlich, daß der aus der schwefelalkalischen Lösung beim Ansäuern

¹⁾ Schon kurz von Dr. J. Fröhlich beschrieben, diese Berichte **40**, 2491 [1907].

erhaltene Niederschlag zum Teil in Alkohol löslich ist, und aus dieser Lösung beim Stehen an der Luft oder beim Versetzen mit Wasserstoffsperoxyd schließlich wieder als Disulfid ausfällt.

In der schwefelalkalischen Lösung des 1-Methylphen-4.5-disulfid-2-azo- β -Naphthylamins färbt sich ungebeizte Baumwolle in roten Tönen, die waschecht (aber allerdings weder licht- noch säureecht) sind. Die zwei orthoständigen Mercaptangruppen haben also unserer einfachen Azokombination die färberischen Eigenschaften der Schwefel-farbstoffe verliehen.



Basel, Oktober 1907, Universitätslaboratorium I.