

stärker positiven Charakter des Titans; bemerkenswert ist unter dem gleichen Gesichtspunkt auch der leichte Übergang der Titanvierwertigkeit in Dreiwertigkeit bei höherer Temperatur, wenn das Titan anstatt an Chlor oder Brom an den weniger negativen Stickstoff gebunden ist.

**386. E. Fromm und J. Wittmann: Derivate des *p*-Nitrothiophenols.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. Br., Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

1. Einwirkung von Schwefel und Alkali auf *p*-Nitrochlorbenzol.

Zur Prüfung der Ansicht, daß bei der Auflösung von Schwefel in Natronlauge die bisher unbekannt Verbindung von Na.OS.Na entstehen könnte, wurde vor einiger Zeit (diese Ber. **39**, 3324 [1906]) eine solche Lösung mit Benzylchlorid versetzt. Man hoffte dabei das Na.OS.Na in Benzylsulfoxyd überzuführen und so nachweisen zu können. Wie aber (l. c.) berichtet worden ist, wurde bei dieser Reaktion nicht Benzylsulfoxyd, sondern Thiobenzoessäure und Benzoesäure erhalten. Demnach ist also das Benzylchlorid oxydiert worden; ob dabei das Na.OS.Na oder eine andere Verbindung als Oxydationsmittel gewirkt hat, konnte zunächst nicht festgestellt werden. Jedenfalls schien es geraten, zum Nachweis des hypothetischen Na.OS.Na einen nicht oxydierbaren Stoff zu verwenden. Hierzu schien das *p*-Nitrochlorbenzol geeignet, von dem Willgerodt (diese Berichte **18**, 331 [1885]) gezeigt hat, daß es mit KSH *p*-Nitrothiophenol liefert.

Versetzt man jedoch alkoholische Kalilauge mit Schwefel und *p*-Nitrochlorbenzol, so tritt in der Kälte keine Reaktion ein. Erst beim Erwärmen bis zum Sieden wirken die Stoffe auf einander ein, und es entstehen je nach den verschiedenen Konzentrationen eine ganze Reihe von Verbindungen, darunter aber nicht das erwartete *p*-Nitrophenylsulfoxyd. So ist es also auch auf diesem Wege einstweilen noch nicht gelungen, das hypothetische Na.OS.Na nachzuweisen.

Die Stoffe, die bei der Einwirkung von Alkali auf Schwefel und *p*-Nitrochlorbenzol entstehen, sind bis auf einen alle bekannt. Leider entsteht dieser neue Stoff stets nur in sehr geringer Ausbeute. Am meisten von der neuen Verbindung, nämlich 6% des Ausgangsmaterials, erhält man nach dem folgenden Verfahren: 10 g *p*-Nitro-

chlorbenzol und 1 g Schwefel werden in 170 ccm Alkohol gelöst und allmählich mit 60 ccm einer wäßrig-alkoholischen Natronlauge versetzt. Man kocht drei Stunden unter Rückfluß, filtriert dann heiß ab und dampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade ein. Die anorganischen Filtrerrückstände bestehen aus Kochsalz und Thiosulfat. Dem Trockenrückstande des eingedampften Filtrats entzieht warmes Wasser *p*-Nitrophenol-natrium, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Man erhält so das freie Phenol vom Schmp. 114°. Aus dem in Wasser unlöslichen Teil erhält man durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig den neuen Körper in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

0.1762 g Sbst.: 0.3815 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.1847 g Sbst.: 19.00 ccm N (26°. 745.5 mm). — 0.2188 g Sbst.: 0.2120 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 59.02, H 3.28, N 11.46, S 13.11.  
Gef. » 59.05, » 3.57, » 11.29, » 13.21.

0.1572 g Sbst. gaben in 10 g Naphthalin 0.22° Depression.

Ber. M 488. Gef. M 500.

Der neue Körper dürfte als 4.4-Dinitrodiphenyläther des *p*-Azophenyl-mercaptans anzusprechen sein. Den Beweis hierfür werden wir weiter unten führen.

Neben diesem Körper entstehen noch mehrere Stoffe; sie werden folgendermaßen isoliert. Das heiß filtrierte Reaktionsprodukt gibt an Wasser *p*-Nitrophenolnatrium ab. Der Rückstand wird mit heißem Eisessig erschöpft, wobei 4.4'-Dinitro-diphenyl-disulfid ungelöst bleibt. Dieser Körper wird in Anilin gelöst, aus dieser Lösung mit Alkohol niedergeschlagen und bildet so übereinstimmend mit den Angaben von Willgerodt (diese Berichte 18, 333, [1885]) schneeweiße Nadeln vom Schmp. 182°.

0.1308 g Subst.: 0.1970 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 20.78. Gef. S 20.69.

Alle übrigen Substanzen werden aus dem Eisessig durch Wasser gefällt. Aus dem Niederschlag löst verdünnte Salzsäure eine Base, die aus der sauren Lösung durch Natronlauge niedergeschlagen wird und sich als Nitro-amido-diphenyl-sulfid erweist. Die Base krystallisiert aus Benzol und schmilzt, wie Kehrman u. Bauer (diese Berichte 29, 2362, [1896]) angeben, bei 143°.

0.1173 g Sbst.: 0.1147 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 13.02. Gef. S 13.36.

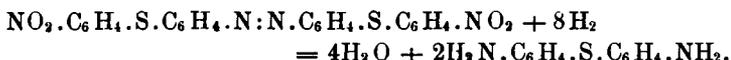
Der in Säure unlösliche Rest besteht aus dem oben erwähnten Azokörper und *p*-Dinitrodiphenylsulfid, welche voneinander durch umständliche fraktionierte Krystallisation aus Eisessig getrennt wurden. Das Sulfid krystallisiert aus Benzol und schmilzt übereinstimmend

mit den Angaben von Nietzki u. Bothof (diese Berichte **27**, 3261 [1894]) bei 154°.

0.1467 g Sbst.: 0.1271 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 11.66. Gef. S 11.59.

Die Konstitution des oben beschriebenen 4.4-Dinitrodiphenyläthers des *p*-Azophenyl-mercaptans ergibt sich daraus, daß er sich durch Zinn und Salzsäure zu Thioanilin reduzieren läßt.



Der Azokörper wird in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure und durch Einstellen in Eiswasser als Chlorhydrat des Thioanilins niedergeschlagen. Man fällt mit Natronlauge und reinigt die Substanz durch wiederholtes Füllen mit Säure und Alkali. So erhält man reines Thioanilin, welches bei 105° schmilzt, wie Merz und Weith (diese Berichte **4**, 384 [1871]) angeben. Durch Essigsäureanhydrid wird die Base acetyliert; die Diacetylverbindung des Thioanilins schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Merz u. Weith bei 214—215°.

Eine teilweise Reduktion der Dinitroazoverbindung ist nicht gelungen.

#### Die Spaltung des 4.4'-Dinitro-diphenyl-disulfids durch Ätzkali.

Vor einiger Zeit ist gezeigt worden, daß alle Disulfide mit zwei benachbarten doppelten Bindungen durch Wasser, Alkalien und Amine unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt werden, vorausgesetzt, daß die Doppelbindungen offenen Ketten angehören (Ann. d. Chem. **348**, 144). Über das Verhalten solcher Disulfide, deren benachbarte Doppelbindungen beständigen aromatischen oder heterocyclischen Ringen angehören, ist nur wenig bekannt.

Schiller und Otto geben an (diese Berichte **9**, 1637 [1876]), daß Phenyldisulfid durch Alkali in Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure gespalten werde:



Eine ähnliche Beobachtung hat Busch am Phenyl-dithiobiazolon-disulfid gemacht (diese Berichte **29**, 2127 [1896]).

Das Oxydationsprodukt des Phenyl-dithiotriazols zerfällt nach Untersuchungen von Fromm und Baumhauer, welche demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinen werden, in das Dithiotriazol und Phenyl-thiotriazol.

Kocht man Dinitro-diphenyl-disulfid (10 g) mit 6 g Natronlauge in 150 ccm Alkohol 20 Minuten lang, so zerfällt das Disulfid in eine alkalilösliche und eine unlösliche Verbindung. Man gießt in Wasser und filtriert. Aus dem Filtrat fällt Salzsäure *p*-Nitrophenylmercaptan vom Schmp. 77°.

0.1124 g Sbst.: 9.2 ccm N (23°, 743 mm). — 0.1305 g Sbst.: 0.1955 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 9.03, S 20.64.

Gef. » 9.02, » 20.58.

Der in Alkali unlösliche Körper ist leider auch in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Er wurde in kochendem Nitrobenzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Indessen erreicht man auch bei mehrfacher Wiederholung mit diesem Verfahren nur eine sehr unvollkommene Reinigung. Deshalb können die mit dieser Substanz gewonnenen analytischen Werte auch nur mit äußerster Vorsicht benutzt werden.

Der neue Stoff sintert bei 130° und schmilzt bei 158°.

0.1425 g Sbst.: 0.3198 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.0973 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 737 mm). — 0.1005 g Sbst.: 0.0985 g BaSO<sub>4</sub>.

Die so gefundenen Werte, nämlich C 61.20, H 3.54, N 9.79 und S 13.46, stimmen etwa auf eine Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In Betracht der jedenfalls mangelhaften Reinheit des Stoffes soll aber von einer Auslegung dieser Werte abgesehen werden. Jedenfalls ist dieser Stoff kein primäres Spaltungsprodukt des Disulfids.

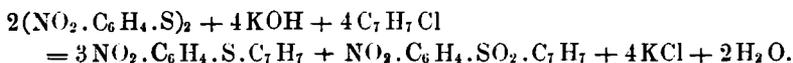
Um möglicherweise solche zu fassen, haben wir die Spaltung in Gegenwart von Benzylchlorid wiederholt. Je nach den Bedingungen des Versuchs sind in diesem Fall die Produkte der Reaktion verschieden; daß eines derselben ein primäres Spaltungsprodukt ist, glauben wir nicht.

26 g Dinitro-diphenyl-disulfid und 27 g Benzylchlorid werden in 200 ccm Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und allmählich mit 12 g Ätznatron in Alkohol versetzt. Man kocht 2½ Stdn. und gießt dann in Wasser. Der Stoff, der sich dabei ausscheidet, ist *p*-Nitrophenyl-thiobenzyläther, der in Übereinstimmung mit den Angaben von Kulenkampff (Inaug.-Diss., Freiburg 1906) bei 123° schmilzt.

0.1837 g Sbst.: 0.1723 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. S 13.06. Gef. S 12.88.

Die Ausbeute an Thioäther bei diesem Versuch betrug 33.32 g. Eine solche Ausbeute würde auch der Gleichung entsprechen, die sich aus den Beobachtungen von Schiller und Otto ergibt:



Neben dem Thioäther war aber das erwartete Sulfon keineswegs zu finden; in der Eisessigmutterlauge vom Thioäther waren nur Reste derselben Substanz nachzuweisen. Die alkalische Reaktionslösung aber gab beim Ansäuern erstens  $\text{SO}_2$  und dann eine krystallisierende Verbindung, die als Benzoesäure erkannt wurde. Der Stoff war eine Säure, schmolz bei  $122^\circ$  und wurde zum Überfluß verbrannt.

0.0971 g Sbst.: 0.2459 g  $\text{CO}_2$ , 0.0422 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Ber. C 68.86, H 4.92.

Gef. » 69.06, » 4.83.

Das Ergebnis dieses Versuchs war daher der Schluß, daß bei der Spaltung des Disulfids entweder keine Sulfinsäure entstanden, oder daß die entstandene durch das Kochen mit viel Kalilauge unter Abspaltung von Schwefligsäure zerlegt worden ist.

Deshalb wurde beim folgenden Versuch weniger Lauge und weniger Benzylchlorid verwendet. 24 g Dinitro-diphenyl-disulfid wurden mit 8.8 g Kalilauge und 14.8 g Benzylchlorid 2 Stdn. in alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt und dann mit Dampf destilliert. Der Destillationsrückstand wird filtriert und hinterläßt wie beim vorigen Versuch *p*-Nitrophenyl-benzylsulfid. Das schwach alkalische Filtrat reduziert Permanganatlösung, ein Zeichen dafür, daß es eine Sulfinsäure enthalten könnte. Man neutralisiert das Filtrat mit wenigen Tropfen Essigsäure und dampft zur Trockne. Dem Rückstand entzieht absoluter Alkohol das sulfinsäure Salz, während das Kochsalz ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag erweist sich als ein Bleisalz zweier Säuren der Essigsäure und der gesuchten Nitrobenzol-sulfinsäure.

0.1654 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $17^\circ$ , 755 mm). — 0.2638 g Sbst.: 0.1750 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{NSPb}$ . Ber. N 3.10, Pb 45.30.

Gef. » 2.93, » 45.32.

Das bei der Wasserdampfdestillation erzeugte Destillat enthält neben Alkohol wenig Benzylchlorid und etwas Nitrobenzol. Das letztere wurde derart nachgewiesen, daß man das aus dem Destillat gewonnene Öl mit Zinn und Salzsäure reduzierte und das saure Reduktionsprodukt durch Ausäthern von Nebenprodukten befreite; aus der sauren Lösung wurde sodann das Anilin durch Natronlauge gefällt, mit Äther aufgenommen, durch Verdunsten des Äthers isoliert und mittels Essigsäureanhydrid in Acetanilid vom Schmp.  $115^\circ$  übergeführt.

Aus den eben erwähnten Versuchen ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Kalilauge auf Dinitro-diphenyl-disulfid unter allen Um-

ständen eine Oxydation und Reduktion stattfinden. Das Reduktionsprodukt ist unter allen Umständen *p*-Nitrophenylmercaptan, welches in Gegenwart von Benzylchlorid in *p*-Nitrophenyl-benzyl-sulfid verwandelt wird. Das Oxydationsprodukt ist je nach den Bedingungen verschieden. Bei Abwesenheit von Benzylchlorid ist die oben erwähnte, schwer lösliche Verbindung  $C_{24}H_{20}N_3S_2O_4$  das Oxydationsprodukt. Ist aber bei der Reaktion ein Überschuß von Benzylchlorid zugegen, so wird dieser Stoff zu Benzoesäure oxydiert. Bei Anwesenheit mäßiger Mengen von Benzylchlorid endlich entsteht als Oxydationsprodukt *p*-Nitrobenzolsulfinsäure, welche ihrerseits zum Teil durch die Kalilauge in Schwefligsäure und Nitrobenzol gespalten werden kann.

Da die Sulfinsäure, auch wenn sie nitriert ist, wohl kaum als ein Oxydationsmittel wirken dürfte, so ist sie auch jedenfalls nicht das primäre Spaltungsprodukt des Disulfids. Die von Schiller und Otto ermittelte Gleichung für die Spaltung der aromatischen Disulfide ist zwar gültig, auch für das nitrierte Disulfid, gibt aber nicht die erste Phase der Reaktion. In dieser ersten Phase zerfällt das dinitrierte Disulfid in das Nitromercaptan und einen Stoff, der als ein ziemlich starkes Oxydationsmittel wirken kann. Dies ist der Stoff, welcher Benzylchlorid zu Benzoesäure oxydiert. Vielleicht hat man in diesem Oxydationsmittel die hypothetische Verbindung  $O_2N.C_6H_4.SOH$  vor sich, welche imstande ist in Mercaptan einerseits und Sulfinsäure andererseits zu zerfallen, ähnlich wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure zerfällt.

Mit Ammoniak setzt sich das Dinitro-phenyl-disulfid erst beim Erhitzen im Rohr um. Das einzige Reaktionsprodukt, das dabei isoliert werden konnte, war das von Kehrman und Bauer (diese Berichte 29, 2362 [1896]) bereits beschriebene Nitro-amido-phenyl-sulfid vom Schmp. 143°. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, daß dieser Körper durch entsprechende Behandlung von Dinitro-phenyl-sulfid mit Ammoniak nicht entsteht.

#### Sulfonderivate des *p*-Nitro-thiophenols. 4.4'-Dinitro-diphenyl-sulfon.

10 g 4.4'-Dinitro-diphenyl-sulfid werden in Eisessiglösung mit 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser und 140 ccm konzentrierte Schwefelsäure versetzt, dann kühlt man mit Eis und versetzt mit viel Wasser. Das Sulfon scheidet sich aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert. In den meisten Mitteln ist das Sulfon schwer löslich, es schmilzt bei 282°.

0.1480 g Sbst.: 12.2 ccm N (16.5°, 737 mm). — 0.1275 g Sbst.: 0.0949 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 9.10, S 10.39.  
Gef. » 9.29, » 10.22.

#### 4.4'-Diamido-diphenyl-sulfon.

Durch Behandlung des trocknen Sulfons mit Zinn und starker Salzsäure kann man es in Lösung bringen. Überschüssige Salzsäure fällt ein Chlorhydrat aus, welches durch harzige Produkte verunreinigt ist. Man löst das Salz in wenig Wasser auf, versetzt zunächst mit wenig Natronlauge und filtriert von den ausgeschiedenen Verunreinigungen ab; nun fällt man völlig mit Alkali und krystallisiert das Diamin aus verdünntem Alkohol um. Weiße Blättchen vom Schmp. 174°.

0.1219 g Sbst.: 12.9 ccm N (26°, 742 mm). — 0.1308 g Sbst.: 0.1217 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 11.29, S 12.90.  
Gef. » 11.48, » 12.78.

Das Diamido-diphenyl-sulfon liefert über seine Tetrazoverbindung eine Reihe direkt färbender Baumwollfarbstoffe. Kocht man das Diamido-sulfon mit Essigsäureanhydrid, so erhält man das 4.4'-Diacetyldiamido-diphenyl-sulfon, weiße Nadeln aus verdünnter Essigsäure vom Schmp. 280°.

0.1960 g Sbst.: 0.4162 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 57.83, H 4.82.  
Gef. » 57.91, » 5.10.

#### p-Nitrophenyl-benzyl-sulfon.

Bei der Oxydation des p-Nitrophenyl-benzyl-sulfids nach dem von Kulenkampff (Inaug.-Diss., Freiburg 1906) vorgeschriebenen Verfahren entsteht das in der Überschrift genannte Sulfon. Es schmilzt aber nicht wie Kulenkampff angibt bei 149°, sondern bei 169°. Das Produkt, das jener Autor in Händen gehabt hat, war jedenfalls nicht ganz rein.

Wir haben die Reinheit unseres Produktes durch die folgenden Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen kontrolliert. Kulenkampff hat nur Schwefel- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

0.1280 g Sbst.: 0.2641 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1191 g Sbst.: 0.2465 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 56.32, H 4.00.  
Gef. » 56.26, 56.44, » 5.21, 4.85.

#### Phenyl-dimethylmethan-Nitrophenylsulfon,



Die Methylengruppe, welche sich bei dem eben erwähnten Sulfon zwischen dem Phenylrest und der SO<sub>2</sub>-Gruppe befindet, konnte

nach bekannten Analogien saure Eigenschaften besitzen. Deshalb wurden 2.77 g Nitrophenyl-benzylsulfon mit 3 g Jodmethyl und 1.2 g Ätznatron in alkoholischer Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt fällt Wasser in der Tat eine neue Substanz, welche zwar wie das Ausgangsmaterial bei 169° schmilzt, aber in Alkohol schwerer löslich ist als das letztere. Die analytische Untersuchung ergab, daß ein Körper von der erwarteten Zusammensetzung, das Phenyl-dimethylmethan-Nitrophenylsulfon, vorlag.

0.1294 g Sbst.: 0.2821 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 59.02, H 4.91.

Gef. » 59.43, » 5.41.

#### Mercaptale und Mercaptole des *p*-Nitrophenyl-mercaptans. *p*-Nitrophenyl-mercaptol des Acetons.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine konzentrierte Auflösung des Mercaptans in Aceton erhält man eine schwer lösliche Verbindung, welche aus wäßrigem Aceton in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 122° krystallisiert. Die Substanz hat die erwartete Zusammensetzung des Acetonmercaptols.

0.1272 g Sbst.: 0.2407 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 11.6 ccm N (14.5°, 748 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1433 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 51.43, H 4.00, N 8.00, S 18.29.

Gef. » 51.61, » 3.94, » 7.97, » 18.46.

#### *p*-Nitrophenyl-mercaptal des Benzaldehyds.

Diese Verbindung ist bereits von Blanksma (Rec. des travaux chim. des Pays-Bas 20, 403) dargestellt worden. Man erhält sie leicht aus dem Mercaptan und Benzaldehyd durch Salzsäure. Weiße Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 154° (Blanksma gibt 152° an).

0.2218 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1808 g Sbst.: 0.2144 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 7.05, S 16.12.

Gef. » 7.17, » 16.28.

#### Salzsaures *p*-Amidophenyl-mercaptal des Benzaldehyds.

Man reduziert die eben erwähnte Verbindung mit Zinn und starker Salzsäure in Eisessiglösung, dampft zur Trockne, löst in Wasser und entzinnt mit Schwefelwasserstoff. Aus dem eingedampften Filtrat erhält man weiße Nadeln des Dichlorhydrats.

0.1912 g Sbst.: 0.2154 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. S 15.57. Gef. S 15.48.

Dieses Mercaptal gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag.

*p*-Nitrophenyl-mercaptal des *p*-Nitrobenzaldehyds.

Aus molekularen Mengen der Komponenten in Eisessiglösung durch Salzsäuregas. Weiße Nadeln, aus Aceton, vom Schmp. 166°, leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig und Alkohol.

0.1020 g Sbst.: 8.65 ccm N (21°, 741 mm). — 0.1327 g Sbst.: 0.1394 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 9.48, S 14.45.

Gef. » 9.40, » 14.43.

Salzsaures *p*-Amidophenyl-mercaptal des *p*-Amidobenzaldehyds.

4.43 g der Trinitroverbindung werden in Eisessiglösung mit 10.7 g granuliertem Zinn und 30 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert. Das Zinnchlorürdoppelsalz, das sich dabei ausscheidet, wird in viel Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt; dampft man nun das Filtrat bis fast zur Trockne ein, so scheidet sich das Trichlorhydrat in dünnen Nadeln ab.

0.1084 g Sbst.: 8.6 ccm N (22°, 748 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. N 9.08. Gef. N 9.15.

Die Ausbeuten an diesem Salz waren stets recht schlechte, da neben ihm immer reichliche Mengen eines rot gefärbten, unlöslichen Produktes entstanden.

Während das oben erwähnte Salz des Diamins mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag gibt, erhält man mit dem Trichlorhydrat des Triamins bei derselben Reaktion ein intensiv gelbrot gefärbtes Produkt. Leider waren die Bemühungen, aus diesem schwer löslichen Produkt eine gefärbte Base zu isolieren, ohne Erfolg. Immerhin ist es wohl nicht ganz ohne Interesse, auf das verschiedene Verhalten der beiden Stoffe hinzuweisen. Mit anderen Oxydationsmitteln könnten bei dem Triamin wohl vorübergehende Färbungen, aber keine beständigen, gefärbten Stoffe erzielt werden.

Da das freie Triamin sehr unbeständig ist, wurde es mit Essigsäureanhydrid in die Triacetylverbindung übergeführt. Seideglänzende Nadeln aus Essigsäure, Schmp. 241°.

0.1368 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 751 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 8.77. Gef. N 9.11.

*Bis*-nitrophenylsulfon-nitrophenyl-methan,

(NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>.

Zu einer warmen Lösung der Trinitroverbindung in Eisessig gibt man eine Lösung von 7.5 g Kaliumbichromat in 250 ccm Wasser, die

mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, so lange bis die Flüssigkeit deutlich rot gefärbt erscheint. Das Oxydationsprodukt scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit aus und wird aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 235°.

0.2052 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 751 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.1363 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 8.28, S 12.62.

Gef. » 8.31, » 12.48.

*p*-Nitrophenyl-thioglykolsäure, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>2</sub>.COOH.

Diese Verbindung ist von Friedländer und Slubek (Monatsh. f. Chem. 28, 247) aus Nitrochlorbenzol und Thioglykolsäure dargestellt worden. Wir erhielten dieselbe Verbindung aus *p*-Nitrophenylmercaptan, welches in Natronlauge gelöst und mit Monochloressigsäure erhitzt wurde. Die freie Säure stellt strohgelbe Nadeln vom Schmp. 158° dar.

0.1269 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 737 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. N 6.57. Gef. N 6.64.

### 387. C. Paal und Josef Gerum: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. — III. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium und Platin.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 10. Juni 1908; mitget. i. d. Sitzung am 15. Juni von Hrn. O. Diels.)

In zwei früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß Nitrobenzol in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart der nach dem Verfahren von Paal und Amberger<sup>2)</sup> dargestellten Hydrosolen des Palladiums, Platins und Iridiums durch gasförmigen Wasserstoff in Anilin übergeführt wird. Die leichte Reduzierbarkeit der Nitrogruppe im Nitrobenzol gab uns Veranlassung, die Versuche auf andere reduktionsfähige organische Verbindungen auszudehnen und zu prüfen, ob der durch kolloidale Platinmetalle aktivierte Wasserstoff sich derartigen organischen Substanzen gegenüber ebenso wie der einer vielseitigen Anwendbarkeit fähige, naszierende Wasserstoff verhalten würde. Unsere Versuche erstrecken sich bis jetzt auf ungesättigte Säuren und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1406, 2414 [1905]; 40, 2209 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].