

weiteren Identifizierung wurde 0.1 g dieses Präparates mit 0.4 g Salpetersäure (D. 1.4) zu Benzil oxydiert<sup>1)</sup>, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

2. 11.8 g Azibenzil wurden in 70 ccm Äthylalkohol gelöst und im Kohlen säurestrom erwärmt, wie oben; die Stickstoffentwicklung begann schon bei 40–50° und ergab 1329 ccm Stickstoff (Theorie 1350 ccm.). Beim Abkühlen der fast farblosen, alkoholischen Lösung krystallisierten 6.7 g reinen Diphenylessigsäure-äthylesters, Schmp. 57.5°. Von dem Mutterlaugenrückstand, welcher unter 17 mm Druck bei 190–195° sott und beim Reiben und Stehen erstarrte, wurden 2 g durch kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift; beim Verdünnen mit Wasser fielen 1.05 g unverseifte Substanz aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 59° schmolz, also nahezu reinen Benzoin-äthyläther,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C_6H_5^2)$ , darstellte, dessen Identität wiederum durch Oxydation zu Benzil festgestellt wurde. Aus der alkalischen Verseifungslauge wurde durch Ansäuern reine Diphenylessigsäure erhalten. Aus diesen Daten berechnet sich, daß aus den 11.8 g angewandten Azibenzils 9.1 g Diphenylessigsäureäthylester und 3 g Benzoinäthyläther entstanden waren.

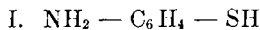
Im Verein mit meinen Schülern bin ich auch noch weiterhin mit der Bearbeitung der in dieser und der vorletzten Mitteilung kurz skizzierten Methoden und Probleme beschäftigt.

#### 493. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1.4-Amino-thiophenol.

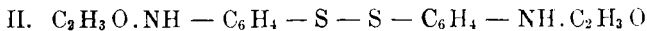
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Über das 1.4-Amino-thiophenol (*p*-Amino-phenylmercaptan)



liegen bereits einige Mitteilungen vor; in reinem Zustand ist die Verbindung aber noch nicht erhalten worden. Die erste Notiz rührt von Leuckart<sup>3)</sup> her, welcher vom Diazo-acetyl-*p*-phenylendiamin ausgehend, mit Hilfe der Xanthogen-Reaktion das Diacetyldisulfid:



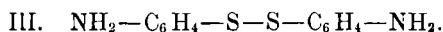
darstellte und dieses durch Reduktion in Acetamino-thiophenol (VII) überführte. Rein erhielt er die Verbindung aber nicht; das ist erst Hinsberg<sup>4)</sup> gelungen, welcher auch zeigte, daß sie in zwei Modifikationen existiert. Hinsberg hat dann noch das zugehörige Methylsulfid und die Diacetylverbindung dargestellt. Die freie Base

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2414 [1893].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 2415 [1893].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. **41**, 202 [1890].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 2430 [1906].

(I) erhielt er als farbloses Öl. Das Ausgangsmaterial für seine Versuche bildete die Hofmannsche Schwefel-Anilin-Schmelze<sup>1)</sup>, in welcher das Disulfid (III) enthalten ist.



Dieses Disulfid (Dithioanilin) ist schon vor längerer Zeit von E. B. Schmidt<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin dargestellt worden. Neuerdings hat es Hinsberg<sup>3)</sup> näher untersucht; nach seinen Beobachtungen existiert die Diacetylverbindung (II) in drei Modifikationen; von zweien wird auch das zugehörige Disulf-oxyd beschrieben.

Unserere Versuche beziehen sich in erster Linie auf das Amino-thiophenol (I); wir hofften, aus ihm schwefelhaltige Verbindungen vom Typus der Indamine und Indophenole darstellen zu können. Vorläufig ist das noch nicht gelungen; die freie Base (I) haben wir aber in reinem Zustand dargestellt, auch verschiedene Derivate erhalten, welche Interesse verdienen.

Zunächst sind die Versuche von Leuckart wiederholt worden, wobei gefunden wurde, daß bedeutend bessere Resultate erhalten werden, wenn man das Einwirkungsprodukt von Diazo-acetyl-*p*-phenylendiamin auf Xanthogenat (IV) nicht erst in das Disulfid (II) überführt<sup>4)</sup>, sondern es mit alkoholischer Salzsäure zersetzt, wobei Verbindung V entsteht, die dann mit alkoholischem Kali leicht gespalten und in Amino-thiophenol (I) übergeführt werden kann. (Vergl. experiment. Teil.)

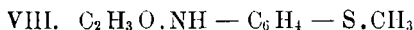


Ungleich einfacher ist aber die Darstellung des 1.4-Amino-thiophenols (I) durch Reduktion des Chlorids der Acetsulfanilsäure (VI).



In guter Ausbeute entsteht Acetamino-thiophenol (VII), das leicht verseift und in das salzsaure Salz bzw. die freie Base übergeführt werden kann. (Vergl. experiment. Teil.)

Mit dieser Acetylverbindung sind die weiteren Versuche ausgeführt worden; sehr leicht kann sie durch Methylsulfat in das Acetyl-methyl-sulfid:

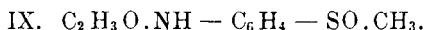


<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 2807 [1894].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **11**, 1171 [1878].

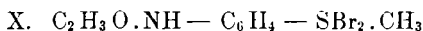
<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 1130 [1905]; **39**, 2427 [1906]; **41**, 626 [1908]; **42**, 1278 [1909].

<sup>4)</sup> Leuckart kochte zu diesem Zweck das Xanthogenat 20–30 Stunden mit alkoholischem Kali, ohne vollständige Zersetzung erreichen zu können.

übergeführt werden, aus welchem mit Wassertoffsuperoxyd das entsprechende Sulfoxyd (IX) entsteht.



Das Acetyl-methyl-sulfid (VIII) addiert leicht Brom, das entstehende Dibromid:



ist orangegelb; mit Wasser geht es farblos in Lösung unter Bildung von Bromwasserstoff und Acetylsulfoxyd (IX). Andererseits kann ihm leicht Brom entzogen werden, das Acetyl-methyl-sulfid wird zurückgebildet.

Das Dibromid gleicht also dem Tetrabromid des Phenylendimethylsulfids<sup>1)</sup>, doch ist sein Verhalten weniger charakteristisch. Es ist auch nicht so beständig wie dieses und gibt z. B. beim Kochen mit Chloroform, sowie beim Liegen, neben zurückgebildetem Acetylmethylsulfid, immer etwas gebromtes Acetylsulfid.

Wie das Sulfoxyd des Phenylenderivats<sup>2)</sup> und wie die Phenylsulfoxyessigsäure<sup>3)</sup>, so reagiert auch das Acetyl-sulfoxyd (IX) mit Bromwasserstoff. In Chloroformlösung entsteht unter Abspaltung von Wasser das Dibromid (X), welches aber noch Bromwasserstoff aufnimmt; man erhält eine Verbindung, welche durch die Formel:  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SBr}_2.\text{CH}_3)_2\text{HBr}$  ausgedrückt werden kann. Sie läßt sich vergleichen mit einer von Fries<sup>4)</sup> durch Bromieren von Acetanilid erhaltenen Verbindung:  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH} - \text{C}_6\text{H}_4.\text{Br})_2\text{Br}_2.\text{HBr}$ .

Das Bromwasserstoff-dibromid verhält sich wie das Dibromid selbst; von Wasser wird es sofort zersetzt unter Rückbildung des Sulfoxyds (IX), ebenso erleidet es beim Liegen rasch Zersetzung, und auch hier bilden sich neben dem Acetyl-methyl-sulfid (VIII) Substitutionsprodukte.

In eigenartiger Weise verläuft die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das Acetyl-sulfoxyd (IX): in der Kälte tritt keine Einwirkung ein, in der Siedehitze entsteht sofort eine tief blaue Lösung, und beim Erkalten scheiden sich schön blaue Nadeln ab, die ihre Farbe aber nur aufgenommenem Farbstoff verdanken; durch Tierkohle kann er entzogen werden. Die farblosen Nadeln sind das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NSCl}$ , die flüssig ist, aber eine schöne Acetylverbindung gibt.

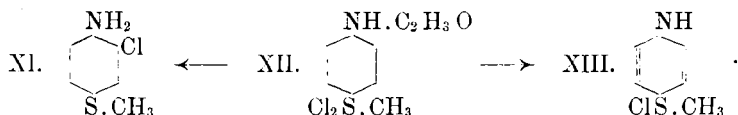
Die Base wird der Formel XI entsprechen; ihre Bildung erklärt sich leicht. Zunächst entsteht, vergleichbar mit dem Übergang des

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2728 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2729 [1909].

<sup>3)</sup> Pummerer, diese Berichte **42**, 2282 [1909].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **346**, 171 [1905].

Sulfoxyds in das Dibromid, ein Dichlorid (XII), das dann unter Abspaltung der Acetylgruppe in die Verbindung XI übergeht. Der gleichzeitig in größerer Menge entstehende Farbstoff hat noch nicht rein dargestellt werden können, er ist vielleicht ein Schwefelimidchinon von der Formel XIII, dessen Bildung ohne weiteres verständlich ist:

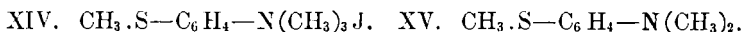


Konzentrierte Bromwasserstoffsäure wirkt schon in der Kälte auf das Acetyl-sulfoxyd (IX) ein; eine Abspaltung der Acetylgruppe findet aber nicht statt. Bei Anwendung von bei 0° gesättigter Säure bildet sich zunächst das Dibromid, bezw. dessen Bromwasserstoff-Produkt, welches sich abscheidet. Allmählich verschwindet aber die gelbe Färbung, und nach einigen Tagen ist alles in einen aufgequollenen Brei feiner weißer Nadeln übergegangen. Diese Nadeln sind eine Bromwasserstoff-Verbindung des Acetamin-o-bromphenyl-methylsulfids:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} - \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . Durch Wasser tritt sofort Zersetzung ein, die Acetylverbindung scheidet sich ab; sie entspricht der oben erwähnten Chlorverbindung. Das ursprüngliche Dibromid ist bei diesem Versuche einfach in das Bromsubstitutionsprodukt übergegangen<sup>1)</sup>.

Beim Erhitzen des Acetyl-sulfoxyds mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure tritt auch Verseifung ein, die entstehenden Produkte scheinen Gemenge von Methylsulfid mit Bromderivaten zu sein.

Eine einfache Verseifung des Acetyl-sulfoxyds IX ist noch nicht gelungen; das Aminophenyl-methyl-sulfoxyd hat sich trotz vielfacher Versuche noch nicht darstellen lassen, auch nicht durch Oxydation des leicht darstellbaren Aminophenyl-methyl-sulfids mit Wasserstoffsuperoxyd. Hier tritt augenscheinlich die Amidogruppe mit in Reaktion; man erhält ein gelbes, hochschmelzendes und schwer lösliches Produkt.

Das Aminophenyl-methyl-sulfid ist im übrigen sehr reaktionsfähig; es läßt sich diazotieren, reagiert mit Chinonen und gibt mit Eisenchlorid ein braunviolett, schön krystallisierendes Oxydationsprodukt. Mit Leichtigkeit läßt es sich und ebenso die Acetylverbindung in das quaternäre Jodid XIV überführen, aus welchem dann die Dimethylverbindung XV dargestellt werden kann.



<sup>1)</sup> Vergl. auch die Versuche von Pummerer, diese Berichte **42**, 2275, 2282 [1909].

Ein Sulfoniumjodid haben wir dagegen bis jetzt nicht erhalten können.

#### Experimenteller Teil.

##### 1.4-Aminophenyl-xanthogensaures Äthyl (Formel V).

Die nach den Angaben von Leuckart<sup>1)</sup> dargestellte Acetylverbindung (IV) wird mit alkoholischer Salzsäure (gleiche Vol. 96-proz. Alkohol und konzentrierter Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht) so lange am Rückflußkühler gekocht, bis eine abgedampfte Probe in Wasser klar löslich ist. Man läßt erkalten, saugt den ausgeschiedenen Kristallbrei ab, löst zur Reinigung in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, digeriert mit Tierkohle und setzt konzentrierte Salzsäure zu. Das so erhaltene salzsaure Salz bildet ein lockeres, weißes Pulver; in Alkohol ist es klar löslich, mit Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein; es kann leicht diazotiert und auf diese Weise in andere Verbindungen übergeführt werden. Die Base wird am besten durch Natriumacetat in Freiheit gesetzt; sie läßt sich aus Benzin umkristallisieren und bildet dann blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 50°; in Methyl- und Äthylalkohol ist sie leicht löslich. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie die Leuckartsche Acetylverbindung zurück.

0.1725 g Sbst.: 0.3174 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.2208 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 745 mm.) — 0.1509 g Sbst.: 0.3223 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>O. Ber. C 50.65, H 5.20, N 6.58, S 30.07.

Gef. » 50.18, » 5.42, » 6.98, » 29.33.

Die Abspaltung des Xanthogenrestes gelingt leicht durch etwa einstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali; Disulfid (III) in irgend erheblicher Menge entsteht hierbei nicht. Der Alkohol wird rasch verdampft, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Amino-thiophenol als bräunliches Öl. Die weitere Reinigung erfolgte mit Hilfe des salzsauren Salzes (vergl. das Folgende). Die Ausbeute ist gering, aber doch bedeutend besser als nach dem Verfahren von Leuckart.

##### 1.4-Amino-thiophenol (Formel I).

In befriedigender Ausbeute läßt sich die Aminoverbindung aus Acetanilin-sulfochlorid darstellen. Das Sulfochlorid erhält man leicht nach Schroeter<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf sorgfältig getrocknetes acetylsulfanilsaures Natrium. Man kann mit großen Mengen auf einmal arbeiten, muß dann aber das Chlorid

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 41, 202.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 1559 [1906].

nach und nach zusetzen. Bei Anwendung von 500 g Natriumsalz haben wir die Reaktion in 2—3 Stunden vollendet, das Produkt noch 15—20 Minuten stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und möglichst rasch gut verteilt. Die Ausbeute beträgt bis zu 65 % der berechneten.

Die Reduktion des Sulfochlorids gelingt am besten in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure. 20 g Sulfochlorid werden mit 80 ccm 96-proz. Alkohol übergossen, 30 g Zinkstaub (etwa 70-prozentig) zugesetzt und nun unter Kühlung mit Wasser und gutem Umschütteln langsam 40 ccm konzentrierte Salzsäure zuließen gelassen. Die Temperatur soll dabei nicht über 20° steigen. Man läßt noch einige Minuten stehen und bringt den Kolben dann auf ein siedendes Wasserbad. Die Reaktion vollendet sich rasch; sie ist beendet, sobald eine abgedampfte Probe sich klar in Alkali löst. Man dekantiert vom Zink ab, zieht dieses mit Alkohol und etwas Salzsäure aus und gießt die alkoholischen Lösungen in etwa 600 ccm Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Das Reduktionsprodukt scheidet sich rasch ab; man vereinigt mehrere Portionen, koliert zunächst, saugt dann scharf ab und wäscht mit Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 65—70 % der berechneten<sup>1)</sup>.

Die so erhaltene Acetylverbindung ist zur weiteren Verarbeitung ausreichend rein; man kocht mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure (gleiche Raumteile), bis eine abgedunstete Probe sich klar in Wasser löst, verdampft den Alkohol, saugt das abgeschiedene salzsaure Salz ab, setzt die Base mit Natriumacetat in Freiheit und destilliert sie mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom über, was längere Zeit erfordert. Das Aminothiophenol bleibt in Wasser gelöst; durch sehr häufiges Ausschütteln mit Äther kann es der Lösung zum Teil entzogen werden<sup>2)</sup>. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand im luftverdünnten Raum destilliert.

Das 1.4-Amino-thiophenol bildet eine weiße, harte, körnig-kristallinische Masse von schwachem Geruch; es schmilzt bei 46° und siedet unter 15—16 mm Druck bei 140—145°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, auch in Wasser löst es sich. Beim Aufbewahren wird es schwach gelblich, nimmt einen unangenehmen Geruch an und löst sich dann nicht mehr klar in Alkali.

---

<sup>1)</sup> Die Lauge enthält noch viel Mercaptan; man kann sie durch Oxydation mit Eisenchlorid auf Disulfid (III) verarbeiten, das aber schwer zu reinigen ist.

<sup>2)</sup> Die ausgeschüttelte Lösung säuert man mit Salzsäure an und verdampft zur Gewinnung der noch darin enthaltenen Amidoverbindung.

0.2061 g Sbst.: 0.4365 g CO<sub>2</sub>, 0.1129 g H<sub>2</sub>O. — 0.1374 g Sbst.: 0.2569 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. C 57.53, H 5.64, S 26.21.  
Gef. » 57.76, » 6.13, » 25.67.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich; aus verdünnter Salzsäure krystallisiert es in feinen Nadeln.

Acetylverbindung, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SH. Schon von Hinsberg durch Reduktion der Acetylverbindung des Disulfids (II) dargestellt; er erhielt sie in 2 Formen, einer gelben stabilen und einer farblosen, labilen. Unsere Beobachtungen stimmen damit bis auf den Schmelzpunkt, den wir etwas niedriger fanden, vollständig überein. Die auf die oben angegebene Weise durch Reduktion des Sulfochlorids dargestellte Acetylverbindung wurde aus Benzol und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen schönen Blättchen schmolzen bei 150° (H. 154°); durch Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure erhielten wir die weiße Form, welche beim Umkrystallisieren aus Benzol weiße und gelbe Blättchen ergab.

Diacetylverbindung, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. Existiert nach unseren Beobachtungen ebenfalls in zwei Formen. Die eine hat schon Hinsberg beschrieben; er erhielt sie (aus Wasser) in farblosen Blättchen vom Schmp. 144°. Aus verdünntem Eisessig und aus Benzol krystallisiert sie in schwach gelben Nadeln bzw. kompakten Krystallen, die bei 143—144° schmelzen. Wird diese Form auf 155—160° erhitzt, so schmilzt der krystallinisch erstarrte Schmelzfluß bei 132° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Schmelzen und Abkühlen bei; durch Animpfen mit der ersteren Form geht er sofort in diese über. Ebenso bildet sich beim Umkrystallisieren die höher schmelzende Form zurück.

#### 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid, NH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—S.CH<sub>3</sub>.

Man geht von der leicht darstellbaren Acetylverbindung (VIII) aus (vergl. unten), zersetzt sie durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. konzentrierte Salzsäure), verdampft den Alkohol, saugt das ausgeschiedene Salz ab, löst es in Wasser, setzt überschüssige Soda zu und schüttelt wiederholt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand im luftverdünnten Raum fraktioniert.

Das so dargestellte Aminophenyl-methyl-sulfid bildet eine ölige, etwas gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch; unter 15—16 mm Druck siedet es bei 140°. Beim Aufbewahren tritt Braunfärbung ein; in Alkohol, Äther, Benzol löst es sich unschwer.

Das salzsaure Salz krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln; in Wasser ist es leicht löslich, weniger in verdünnter Salzsäure.

0.2103 g Sbst.: 0.1707 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>.HCl. Ber. Cl 20.19. Gef. Cl 20.07.

Wird die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak oder Natriumacetat versetzt, so scheiden sich farblose Nadeln ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden können. Nach den Analysen zu urteilen, liegt eine Verbindung des Salzes mit der Base vor (1:1).

Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich, es scheidet sich in weißen Nadeln oder Blättchen ab, wenn eine konzentrierte Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure versetzt wird; aus viel heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren.

0.2899 g Sbst.: 0.1751 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. SO<sub>4</sub> 25.52. Gef. SO<sub>4</sub> 24.85.

Acetylderivat. Von Hinsberg aus dem Acetaminothiophenol auf verschiedene Weise dargestellt. Rasch und leicht und fast quantitativ erhält man es, wenn diese Verbindung, in überschüssiger verdünnter Natronauge gelöst, kräftig mit Dimethylsulfat geschüttelt wird. Das Sulfid scheidet sich rasch aus: man saugt ab und krystallisiert aus heißem Wasser oder auch aus Benzol um. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 128°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.1689 g Sbst.: 0.2204 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. S 17.69. Gef. S 17.92.

Das 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid ist sehr reaktionsfähig; gegen Chinone ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon, Dichlornaphthochinon usw.) verhält es sich wie Anilin, die entstehenden Verbindungen sind aber intensiver gefärbt. Es kann diazotiert werden; das Diazosalz kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol und läßt sich leicht in das Jodid überführen. Von Eisenchlorid wird das salzsaure Salz der Aminoverbindung oxydiert: es tritt blauviolette Färbung und dann Abscheidung von braunvioletten, schön metallisch glänzenden Nadeln ein, die sich mit tiefblauer Farbe in Alkohol lösen. Die Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

Die Acetylverbindung der Base wird durch Wasserstoffsperoxyd glatt und leicht in das Acetylsulfoxyd (IX) übergeführt; bei der freien Base verläuft die Oxydation augenscheinlich in anderer Weise, es entsteht eine gelbe, schwer lösliche, hoch schmelzende Verbindung. In Chloroformlösung addiert die Acetylverbindung 2 Atome Brom und gibt ein charakteristisches Dibromid (X); die freie Base wird dagegen unter vorübergehender Blaufärbung in silberglänzende, bläuliche Blättchen vom Schmp. 238° umgewandelt.

Acetamidophenyl-methyl-sulfid-dibromid (Formel X).

Man löst die Acetylverbindung in 15 Teilen Chloroform und setzt unter Köhlen langsam die berechnete Menge Brom, gelöst in Chloroform, hinzu. Es scheidet sich sofort ein rotbraunes Öl ab, das beim Umrühren und Abkühlen mit einer Kältemischung in ein krystallinisches Pulver übergeht. Man filtriert ab, wäscht mit Chloroform aus und trocknet etwa eine Stunde im luftverdünnten Raum.



Das Dibromid bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, es schmilzt gegen  $104^{\circ}$  unter Zersetzung und Bromabgabe. In Chloroform und in Äther ist es schwer löslich, leichter in Eisessig, läßt sich aber nicht gut daraus umkrystallisieren.

0.1553 g Sbst.: 0.1707 g Ag Br.

$C_9H_{11}ONBr_2$ . Ber. Br 46.88. Gef. Br 46.77.

Mit Wasser zersetzt sich das Dibromid rasch: es geht farblos in Lösung unter Bildung von Bromwasserstoff und Acetylsulfoxyd (IX); freies Brom tritt hierbei nicht auf. Aus Jodkaliumlösung macht es Jod frei unter Rückbildung des Acetyl-sulfids (VIII). Wie sich aus der Jodbestimmung ergibt, entsteht gleichzeitig Acetyl-sulfoxyd. Auch beim Liegen an der Luft wird Brom abgegeben, ebenso beim Kochen mit Chloroform; neben dem Sulfid bildet sich hierbei immer etwas Bromsubstitutionsprodukt, im ersteren Fall auch etwas Sulfoxyd. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Sulfoxyd haben wir das Dibromid noch nicht erhalten können; es bildete sich immer eine Bromwasserstoff-Verbindung des Dibromids (vergl. bei Sulfoxyd).

#### 1.4-Acetaminophenyl-methyl-sulfoxyd (Formel IX).

Diese Verbindung bildet sich, wie schon gesagt wurde, bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromid (X); man stellt sie aber besser nach der Methode von Hinsberg durch Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd dar. Acetaminophenyl-methyl-sulfid wird mit überschüssigem 3-prozentigem Wasserstoffsulfoxyd (auf 1 Teil 10 Teile) solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man setzt das Erhitzen dann noch 20—25 Minuten fort, läßt erkalten, versetzt das überschüssige Wasserstoffsulfoxyd mit Braunstein, filtriert und dampft bis zur Sirupdicke ein. Beim Abkühlen mit einer Kältemischung und starkem Rühren tritt in der Regel rasch Erstarrung zu einem Brei feiner Nadeln ein, andernfalls muß man im Exsiccator stehen lassen, bis alles erstarrt ist. Dann wird scharf abgesaugt, zur Reinigung in Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt und wieder verdampft. Die Ausbeute beträgt bis zu 80—85 % der Theorie.

Das Acetaminophenyl-methyl-sulfoxyd krystallisiert aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in weißen Nadeln vom Schmp.  $126^{\circ}$ . Auch in Äthylalkohol, Aceton und Chloroform löst es sich leicht, weniger in Äther und Benzol. Aus der Chloroformlösung scheidet es sich in schönen Tafeln ab.

0.2294 g Sbst.: 0.4587 g  $CO_2$ , 0.1162 g  $H_2O$ . — 0.1554 g Sbst.: 0.1846 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_{11}NSO$ . Ber. C 54.77, H 5.62, S 16.26.

Gef. » 54.53, » 5.67, » 16.31.

Einwirkung von Brom. Beim Behandeln mit Bromwasser im Überschuß wird die Sulfoxydgruppe glatt abgespalten und durch Brom ersetzt, man erhält *p*-Brom-acetanilid vom Schmp. 165°.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Diese führt, wie schon hervorgehoben worden ist, zu einem Bromwasserstoffprodukt des oben beschriebenen Dibromids (vergl. die Einleitung).

Man löst das Acetylsulfoxyd in 25 Teilen Chloroform und leitet unter Kühlen trocknen Bromwasserstoff ein, bis schwaches Rauchen eintritt; es scheidet sich ein braunes Öl ab, das beim Rühren und Abkühlen mit einer Kältemischung bald erstarrt. Man filtriert ab, wäscht mit Chloroform aus und trocknet kurze Zeit im Vakuum. Ist zuviel Bromwasserstoff eingeleitet, so bleibt das Produkt meistens flüssig, kann aber nach dem Abgießen des Chloroforms durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Chloroform bisweilen zur Krystallisation gebracht werden.

Die so erhaltene Verbindung bildet, wie das Dibromid, ein orangefarbiges, krystallinisches Pulver, das sich ebenso verhält wie das Dibromid. Etwas über 100° schmilzt es unter Zersetzung, in Wasser löst es sich farblos unter Bildung von Bromwasserstoff und Acetyl-sulfoxyd; Jodkalium entzieht Brom unter Bildung des Acetyl-sulfids. Beim Aufbewahren zersetzt es sich augenscheinlich rascher als das Dibromid; die Zersetzungsprodukte sind die gleichen.

0.1337 g Sbst. (mit viel BrH dargestellt und anfangs ölig): 0.1615 g AgBr. — 0.1380 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HBr. Ber. Br 51.81. Gef. Br 51.40, 52.73.

Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Überführung in 2.1.4-Brom-acetamino-phenyl-Methyl-Sulfid. Man rührt das Acetylsulfoxyd mit bei 0° gesättigter Säure an; es geht sofort in einen gelben, krystallinischen Körper über, der jedenfalls identisch ist mit dem oben beschriebenen Dibromderivat. Beim Stehen verschwindet die gelbe Verbindung allmählich und geht in feine, farblose Nadeln über. Nach einigen Tagen bringt man den Brei in Wasser und krystallisiert das Ausgeschiedene zuerst aus verdünntem Methylalkohol, dann aus Benzol um.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 127°; in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol leicht löslich, weniger in Benzin.

0.1651 g Sbst.: 0.2518 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 0.1363 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1126 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>BrNSO. Ber. C 41.52, H 3.87, S 12.32, Br 30.74.

Gef. » 41.59, » 4.38, » 12.25, » 31.36.

Einwirkung von Salzsäure auf Acetaminophenyl-methyl-sulfoxyd.

2.1.4-Chlor-amino-phenyl-Methyl-Sulfid (Formel XI).

Die Reaktion ist in der Einleitung besprochen worden, hier nur die experimentellen Daten.

Die Acetylverbindung wird in 5 Teilen konzentrierter Salzsäure kalt gelöst, die Lösung eben zum Sieden erhitzt und langsam erkalten gelassen; sie hat sich tiefblau gefärbt und scheidet beim Erkalten einen blauen Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit etwas konzentrierter Salzsäure nachgewaschen wird. Zur Reinigung und Entfernung des blauen Farbstoffs löst man das ausgeschiedene salzsaure Salz in heißem Methylalkohol, filtriert und setzt das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure zu. Die auskrystallisierten, noch blauen Nadeln werden dann in heißer, verdünnter Salzsäure ( $\frac{2}{1}$ -n.) gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und filtriert.

Das so gereinigte salzsaure Salz bildet weiße, glänzende Nadeln oder Blättchen; in Methyl- oder Äthylalkohol löst es sich ohne Veränderung; von Wasser wird es hydrolytisch gespalten; ein Teil der freien Base scheidet sich in farblosen Öltröpfen aus, der Rest kann mit Ammoniak gefällt werden. Die Base bildet ein farbloses Öl von kaum hervortretendem Geruch. Die Acetylverbindung (vergl. unten) krystallisiert gut.

0.1375 g Subst.: 0.1989 g  $\text{CO}_2$ , 0.0558 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1258 g Subst.: 0.1410 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.1713 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NSCl}_2$ . Ber. C 39.82, H 4.32, S 15.26, Cl 33.75.

Gef. » 39.45, » 4.54, » 15.39, » 33.67.

Acetylverbindung. Aus dem salzsauren Salz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus heißem Wasser oder aus Benzin umkrystallisiert. Lange, glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 128°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

0.2072 g Subst.: 0.3823 g  $\text{CO}_2$ , 0.0914 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1448 g Subst.: 0.1592 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0994 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSClO}$ . Ber. C 50.09, H 4.67, S 14.87, Cl 16.44.

Gef. » 50.32, » 4.93, » 15.10, » 16.97.

Die neben dem salzsauren Salz entstehende blaue Verbindung ist noch nicht rein erhalten worden; sie bleibt in den salzsauren Laugen gelöst und kann teilweise durch Wasser gefällt werden. Über die mutmaßliche Formel vergleiche die Einleitung.

#### 1.4-Sulfmethyl-phenyl-Trimethyl-Ammoniumjodid (Formel XIV).

Entsteht aus dem Aminophenylmethylsulfid beim Erhitzen mit Jodmethyl, läßt sich aber auch sehr bequem aus der Acetylverbindung des Sulfids darstellen. Acetaminophenylmethylsulfid wird mit überschüssigem Jodmethyl und etwas Methylalkohol (auf 1 Teil etwa 3 Teile) 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt und dann erkalten gelassen. Die Hauptmenge des entstandenen Jodids

scheidet sich aus; man saugt ab und krystallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle aus heißem Wasser. Die Ausbeute beträgt, wenn die Laugen noch verarbeitet werden, 80—85 %.

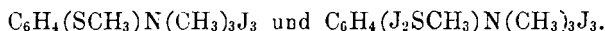
Das Ammoniumjodid krystallisiert in fast farblosen, glänzenden, rhombischen Täfelchen oder Blättern. In heißem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem, sowie in Methyl- und Äthylalkohol; es schmilzt unter Zersetzung und Abgabe von Jodmethyl bei 180—184°.

0.2329 g Sbst.: 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.1132 g H<sub>2</sub>O. — 0.3031 g Sbst.: 12.4 ccm N (9°, 754 mm). — 0.2364 g Sbst.: 0.1798 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3011 g Sbst.: 0.2283 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NSJ. Ber. C 38.83, H 5.22, N 4.54, S 10.37, J 41.04.

Gef. » 39.01, » 5.44, » 4.87, » 10.44, » 40.97.

In methylalkoholischer Lösung addiert das Jodid leicht Jod; je nach den Bedingungen entsteht ein Dijodadditionsprodukt, welches sich in braunen Blättern abscheidet, oder ein Tetrajodprodukt, das in blauschwarzen Nadeln krystallisiert. Diese Verbindungen dürften wohl den folgenden Formeln entsprechen:



Gut stimmende Zahlen haben die Analysen aber nicht ergeben.

Mit feuchtem Silberoxyd gibt das Jodid eine stark alkalisch reagierende Lösung, welche beim Eindampfen einen farblosen, in Wasser unlöslichen Körper hinterläßt.

#### 1.4-Sulfmethyl-phenyl-Trimethyl-Ammoniumchlorid.

Aus dem Jodid mit frisch gefälltem Chlorsilber dargestellt. Es ist zerfließlich, kann aber aus Chloroform umkrystallisiert werden. Man dampft im Wasserbad vollständig ein und läßt im Exsiccator stehen, bis alles erstarrt ist. Dann wird in heißem Chloroform gelöst und etwas Benzin zugesetzt. Es scheiden sich lauge, farblose, glänzende Nadelchen ab, die im Exsiccator zerfallen und bei 193—194° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid ist hygroskopisch, in Alkohol und auch in Chloroform leicht löslich.

0.3608 g Sbst.: 0.2351 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NSCl. Ber. Cl 16.29. Gef. Cl 16.11.

Das Platindoppelsalz muß mit einer unzureichenden Menge von Platinchlorid dargestellt werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Feines, blaßgelbes, krystallinisches Pulver.

0.2511 g Sbst.: 0.0644 g Pt.

Ber. Pt 25.23. Gef. Pt 25.64.

## 1,4-Dimethylamino-phenyl-Methyl-Sulfid (Formel XV).

Aus dem Chlorid durch Erhitzen auf 200° leicht darstellbar. Es kann aber auch aus dem salzsauren Aminopänylmethylsulfid durch 8-stündiges Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Methylalkohol auf 140° erhalten werden. Zur Reinigung wird die freie Base mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert, der Rückstand bei 0° in wenig Methylalkohol gelöst und dann vorsichtig Wasser zugesetzt. Aus der anfangs milchigen Flüssigkeit scheidet sich die Base in weißen Blättchen ab.

Die Dimethylverbindung besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch; sie schmilzt bei 23°, ist in Wasser kaum löslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2039 g Sbst.: 0.4828 g CO<sub>2</sub>, 0.1447 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NS. Ber. C 64.59, H 7.83.

Gef. » 64.58, » 7.94.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich; aus absolutem Alkohol kann man es durch Zusatz von Äther in kleinen Nadelchen erhalten, die alkoholhaltig sind und verwittern.

0.1535 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1107 g AgCl, 0.1799 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. Cl 17.41, S 15.74.

Gef. » 17.83, » 16.09.

Mit Platinchlorid gibt das salzsaure Salz einen gelbroten Niederschlag, mit Bromwasser entsteht Blaufärbung, dann eine braune Fällung.

## Diacetdiamino-diphenyl-disulfid (Formel III).

Wir haben uns mit dem Disulfid nicht weiter beschäftigt und erwähnen es hier nur der Acetylverbindung (II) wegen. Durch Oxydation von Acetamido-thiophenol (VII) mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung haben wir die  $\alpha$ -Form erhalten, welche Hinsberg in letzter Zeit nicht wieder darstellen konnte<sup>1)</sup>. Aus Alkohol kristallisierte sie in weißen Blättchen vom Schmp. 179—180° (Hinsberg 182°); sie ist jetzt 10 Monate aufbewahrt worden, ohne sich zu verändern. Die aus der freien Base mit Essigsäureanhydrid dargestellte Verbindung schmolz von vornherein bei 215°, war also die  $\beta$ -Form.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2429 [1906].