

Sieden erhitzt und zum Schluß das Präparat für die Analyse aus viel Eisessig umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt über 280°.

Das Carbamidopyrazolderivat ist praktisch nicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, sehr schlecht in Alkohol, schwierig in Eisessig, ziemlich gut in reinem, besser mit oranger Farbe in verdünntem Pyridin und am leichtesten blutrot in wäßrigem Piperidin. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure, so wird sie auch orange, Farbstoffausscheidung findet aber nicht statt. Färbung in konzentrierter Schwefelsäure: prachtvoll blautrot.

0.1007 g Sbst.: 0.1938 g CO₂, 0.0315 g H₂O. — 0.0987 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 736 mm).

C₁₈H₁₅O₅N₇. Ber. C 52.77, H 3.66, N 23.91.
Gef. » 52.50, » 3.55, » 23.63.

82. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1.4-Amino-thiophenol III¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg].

(Eingegangen am 25. Februar 1911).

Oxydation des 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfids.

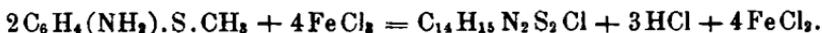
Das 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in guter Ausbeute einen Farbstoff, der sich in schwarz-violetten, metallisch glänzenden Blättchen abscheidet; in Alkohol ist er mit tief blauer Farbe löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: C₁₄H₁₅N₂S₂Cl; er stellt das salzsaure Salz einer Base dar, welche durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden kann und sich in dicken, braunroten Flocken ausscheidet. In dieser Form ist die basische Verbindung ziemlich haltbar, beim Trocknen oder in Lösung tritt rasch Zersetzung ein. Das salzsaure Salz ist dagegen in trockenem Zustand recht beständig, feucht zersetzt es sich langsam, in Berührung mit Säuren tritt Zersetzung ein. Anwesenheit von viel Salzsäure verhindert seine Bildung.

Von Zinnchlorür wird der Farbstoff rasch und leicht in das Salz einer farblosen Base von der Formel: C₁₄H₁₆N₂S₂ übergeführt; Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid oder salpetrige Säure, bilden den Farbstoff zurück. Die farblose Base ist also die Leukoverbindung der farbigen.

¹⁾ Erste und zweite Mitteilung: B 42, 3362 [1909], 43, 3443 [1910].

Die bei der Reduktion entstehende Base ist beständig, so daß die Bestimmung des Molekulargewichts ausgeführt werden konnte. Diese Bestimmung, sowie das gesamte Verhalten der Verbindung lassen keinen Zweifel darüber, daß die oben gegebenen Formeln richtig sind und nicht etwa Körper von höherem Molekulargewicht vorliegen.

Der Farbstoff entsteht also nach der Gleichung:



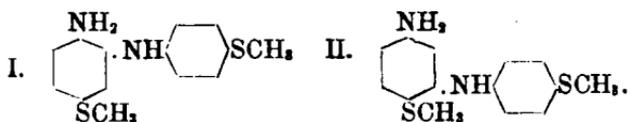
Der Verlauf der Oxydation kann aber ein verschiedener sein; in erster Linie wird man an eine chinoider Verbindung zu denken haben, doch könnte auch eine Azoverbindung oder ein Azin bzw. ein Thiazin entstanden sein.

Wir haben nun zunächst das Reduktionsprodukt eingehend untersucht; ließ sich dessen Konstitution feststellen, so war ein Rückschluß auf die Natur der Farbbase möglich.

Wie die Versuche ergeben haben, enthält die Base $C_{14}H_{16}N_2S_2$ noch eine NH_2 -Gruppe: sie gibt ein Acetylderivat und kann durch Jodmethyl in ein quaternäres Ammoniumsalz übergeführt werden. Weiter ließ sich feststellen, daß die beiden SCH_3 -Gruppen intakt geblieben sind, da die Acetylverbindung in ein Disulfon übergeführt werden konnte.

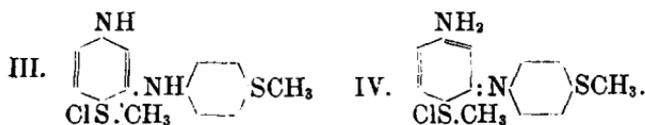
Aus diesen Beobachtungen folgt mit Sicherheit, daß bei der Bildung des Farbstoffs aus 2 Mol. 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid die Verkettung der beiden Moleküle nur durch Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung erfolgt sein kann, nicht aber durch Stickstoffbindung allein, da im letzteren Falle keine NH_2 -Gruppe mehr vorhanden sein könnte. Auch die Beteiligung der Schwefelatome bei der Bindung der beiden Moleküle erscheint ausgeschlossen. Der Farbstoff kann nur ein Imidchinon sein, dessen Konstitution allerdings von vornherein nicht feststeht. Mit dieser Auffassung stimmen die Ergebnisse einer Titration nach Willstätter überein, die Verbindung enthält eine Chinongruppe.

Unter diesen Umständen ist die Zahl der für die Verbindung $C_{14}H_{16}N_2S_2$ in Frage kommende Formeln eine beschränkte. Zunächst wird man nur 2 Formeln (I. und II.) in Betracht zu ziehen haben.



Formel II ist von vornherein wenig wahrscheinlich; sie kommt auch tatsächlich aus verschiedenen Gründen in Wegfall. Wie leicht ersichtlich ist, kann das zu Verbindung II gehörige Chinon, also der

Farbstoff, nur ein *meta*-Diimidchinon sein, oder es muß sich ein Schwefelatom an der Chinonbildung beteiligt haben. In diesem Falle würde es sich um Verbindungen handeln, wie sie Formeln III und IV ausdrücken, um chinoide Sulfoniumsalze¹⁾



Beides erscheint aber ausgeschlossen; *meta*-Chinone dürfen wohl als nicht existenzfähig angesehen werden, und gegen Formel III und IV spricht das Verhalten des Farbstoffes selbst. Durch verdünnte Salzsäure wird er zersetzt: neben schwarzen, hochmolekularen Verbindungen entsteht 1.4-Amidophenyl-methyl-sulfid, eine Spaltung, welche nur möglich erscheint, wenn das Molekül die chinoide Bindung: C:N enthält. Bei Formel IV trifft das zu; doch kann auch diese nicht richtig sein, da sich in keiner Weise in dem Farbstoff eine Aminogruppe nachweisen ließ.

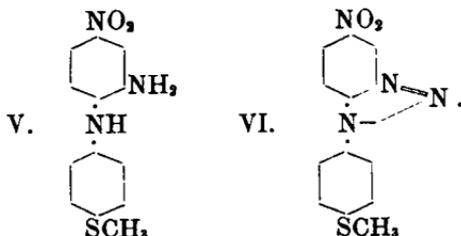
Sehr wahrscheinlich erscheint dagegen Formel I für die Leukobase; wir haben sie auch anfangs für richtig gehalten. Die Base würde dann ein Derivat des *o*-Amido-diphenylamins sein und hätte alle für *ortho*-Diamine charakteristischen Reaktionen zeigen müssen. Bei den dahin gehenden Versuchen, die möglichst ausgedehnt worden sind, hat sich das Gegenteil ergeben; in keinem Falle ist die Reaktion so vor sich gegangen, wie man es für eine Verbindung von Formel I erwarten durfte. Trat überhaupt Reaktion ein, wie z. B. bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon, von Schwefelkohlenstoff, von *o*-Xylylendibromid, so ist sie so verlaufen, als wenn ein einfaches Amin vorläge.

Daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base der Farbstoff zurückgebildet wird, wurde schon oben gesagt; ein Azimido-derivat, dessen Entstehung erwartet werden durfte, bildet sich nicht. Ein absoluter Beweis gegen Formel I liegt aber darin nicht; es ist denkbar, daß die Oxydation sehr rasch erfolgt und die Diazotierung ganz zurücktritt. Aber die Verbindung V²⁾, welche doch ohne Frage der durch Formel I ausgedrückten Base sehr nahe steht, läßt sich

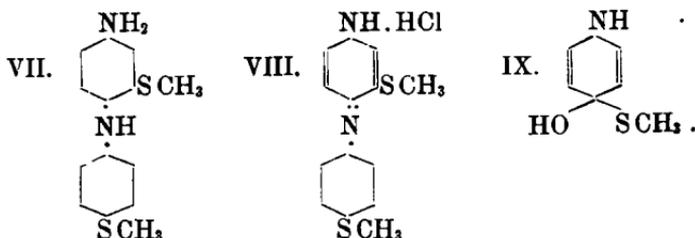
¹⁾ Auch von Verbindung I lassen sich derartige chinoide Sulfoniumchloride ableiten; sie sind aus denselben Gründen ausgeschlossen, wie die oben formulierten.

²⁾ Zweite Mitteilung, B. 43, 3447 [1910].

durch salpetrige Säure fast quantitativ in ein Azimidderivat (VI.) überführen, Oxydation findet nicht statt.



Es sprechen also alle Beobachtungen dagegen, daß die Base $C_{14}H_{16}N_2S_2$ ein Derivat des *o*-Amido-diphenylamins ist, sie wird vielmehr der *para*-Reihe angehören und durch Formel VII ausgedrückt werden müssen; dem Farbstoff kommt dann die Formel VIII zu.

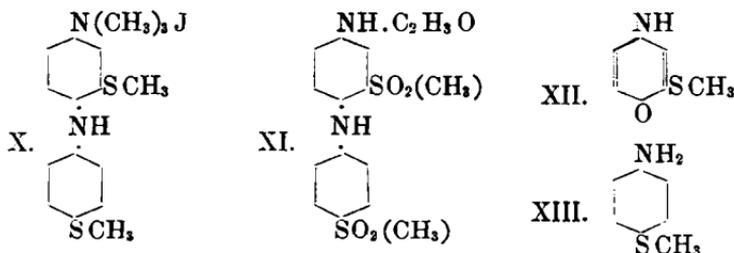


Diese Annahme hat sehr viel für sich; sie setzt allerdings voraus, daß bei der Oxydation des Aminophenyl-methyl-sulfids eine Verschiebung der SCH_3 -Gruppe eintritt. Derartige Verschiebungen sind aber schon häufig beobachtet worden, namentlich in der Chinolreihe¹⁾. Auch in vorliegendem Falle könnte es sich um die Bildung eines chinolartigen Körpers (Formel IX) handeln, welcher unter Verschiebung von SCH_3 und gleichzeitiger Oxydation in ein Chinon (Formel XII) übergeht, das sich dann mit einem zweiten Mol. Aminophenyl-methyl-sulfid (XIII) zu dem Diimidchinon (VIII) kondensiert; oder die chinolartige Verbindung reagiert sofort mit dem Aminosulfid, und das entstehende Kondensationsprodukt oxydiert sich unter Verschiebung der SCH_3 -Gruppe zum Diimidchinon.

Wie dem auch sein mag, jedenfalls steht das Verhalten der beiden Verbindungen, der Leukobase und des Farbstoffs, in gutem Einklang mit den gegebenen Formeln. So ist die Bildung einer Acetylverbindung und eines quartären Ammoniumsalses (Formel X) aus

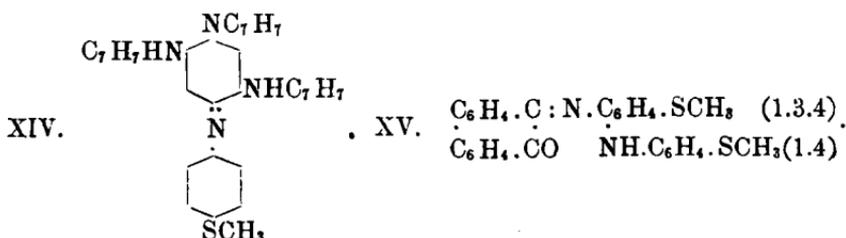
¹⁾ Bamberger, B. 33, 3618 [1900]; Zincke, B. 34, 253 [1901]; Kumagai und Wolfenstein, B. 41, 297 [1908].

der Base ohne weiteres verständlich, ebenso die Entstehung eines Disulfons (Formel XI) bei der Oxydation der Acetylverbindung.



Auch die Spaltung des Farbstoffs durch verdünnte Salzsäure unter Rückbildung der Aminoverbindung (XIII) läßt sich leicht erklären: es handelt sich um einen hydrolytischen Prozeß, bei dem als zweites Produkt die Verbindung XII entstehen sollte. Die Spaltung würde dann das Umgekehrte von der Bildung des Farbstoffs sein, vorausgesetzt, daß diese so erfolgt, wie oben angedeutet worden ist. Dieses zweite Produkt haben wir nicht erhalten können; neben der Aminoverbindung bildet sich ein schwarzer amorpher Körper, der aus dem fraglichen Chinon (XII.) entstanden sein könnte.

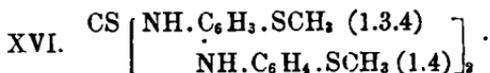
In recht komplizierter Weise reagiert der Farbstoff (VIII) mit *p*-Toluidin: Ammoniak und Methylmercaptan, durch den Geruch bemerkbar, treten aus unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{34}H_{22}N_4$, die wir durch Formel XIV zum Ausdruck bringen (vergl. den experimentellen Teil).



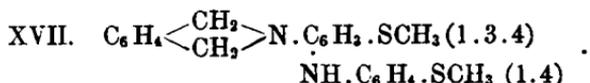
Was endlich die erwähnten Reaktionen der Base $C_{14}H_{16}N_2S_2$ mit Phenanthrenchinon, Schwefelkohlenstoff und Xylylendibromid angeht¹⁾, so hat sich Folgendes ergeben: Bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon entsteht entschieden keine Stilbazoniumbase, sondern ein einfaches Anilinderivat, dem Formel XV

¹⁾ Vergl. über diese Reaktionen: H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.

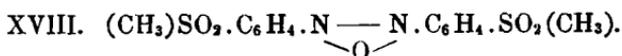
zukommt. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert die Base unter Bildung eines Sulfoharnstoff-Derivats von der Formel XVI.



Auch mit *o*-Xylylenbromid verläuft die Reaktion wie bei einem primären aromatischen Amin ohne *ortho*-ständige Seitenkette; das Bromid tritt mit nur einem Mol. Base unter Bildung der Verbindung XVII in Reaktion.



In ganz anderer Weise verläuft die Oxydation des 1.4-Aminophenyl-methylsulfids mit Wasserstoffsperoxyd; man erhält eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_5$, welche wir für eine Azoxyverbindung des Sulfons halten und durch Formel XVIII ausdrücken.



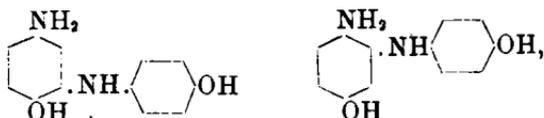
Im Anschluß an die Oxydationsversuche mit 1.4-Aminophenylmethylsulfid haben wir auch einige Versuche mit Anisidin, $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$ angestellt, in der Hoffnung, entsprechende sauerstoffhaltige Farbstoffe zu erhalten. Dieselben entstehen auch ohne Frage, haben sich aber bis jetzt nicht in reinem Zustand darstellen lassen.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Anisidin mit *n*-Ferrichloridlösung erhält man eine tief rotviolette Lösung, aus der sich nur geringe Mengen eines dunklen Farbstoffs absetzen, der leicht veränderlich ist. Ungleich besser fallen die Resultate aus, wenn mit Ferrinitrat oxydiert wird; der in ziemlicher Menge sich ausscheidende Farbstoff zersetzt sich aber auch leicht. Frisch dargestellt, löst er sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe, die rasch nach rot umschlägt. Zinnchlorür verwandelt ihn in eine Leukoverbindung, deren Reindarstellung aber bis jetzt nicht gelungen ist.

Weitere Versuche sind dann noch mit dem 1.4-Amido-thiophenol angestellt worden. Aus der korrespondierenden Sauerstoffverbindung, dem 1.4-Amino-phenol, haben Willstätter und Piccard¹⁾ durch Oxydation mit Ferrichlorid einen schönen, aber auch

¹⁾ B. 42, 1902 [1909].

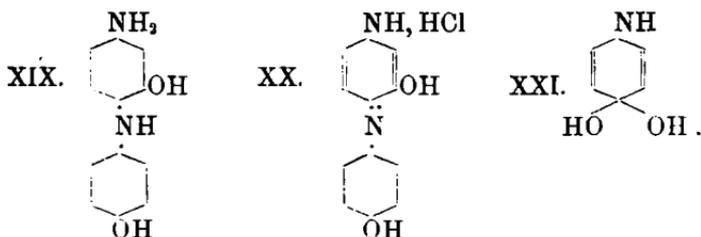
leicht veränderlichen Farbstoff dargestellt, für dessen Leukoverbindung die folgenden Formeln in Betracht gezogen werden.



welche unseren Formeln I und II für die Base $C_{14}H_{16}N_2S_2$ entsprechen. Der Farbstoff selbst wird als ein Anilido-chinonimin aufgefaßt.

Leider ist es nicht gelungen, aus dem 1.4-Amidothiophenol eine mit dem Willstätterschen Farbstoff vergleichbare Verbindung zu erhalten. Der Grund liegt wohl darin, daß bei der Oxydation zunächst das Disulfid entsteht, welches sich nur langsam und in anderer Weise oxydiert. Erst beim längeren Stehen einer mit Ferri-chlorid oder Ferrinitrat versetzten Lösung von salzsaurem Amidothiophenol tritt violette Färbung ein; schließlich erfolgt Abscheidung schwarzer, amorpher Substanzen.

Fraglich erscheint im Hinblick auf unsere Resultate, ob die von Willstätter für die Leukobase angenommenen Formeln richtig sind. Die Oxydation des 1.4-Amido-phenols könnte in derselben Weise verlaufen, wie die des 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfids, also unter Wanderung einer Hydroxylgruppe. Dann würde der Leukoverbindung die Formel XIX, dem Farbstoff die Formel XX zukommen.



Als Zwischenprodukt ließe sich ein Körper von der Formel XXI denken, welcher sich mit einem zweiten Molekül Amido-phenol kondensieren und dann unter Verschiebung der Hydroxylgruppe zum Farbstoff oxydieren könnte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Farbstoffs (Formel VIII).

Eine Lösung von 10 ccm frisch destilliertem Aminophenyl-methyl-sulfid¹⁾ in dem gleichen Vol. Alkohol wird unter ständigem Umrühren

¹⁾ Zur Darstellung des 1.4-Aminophenylmethylsulfids geht man am besten vom *p*-Nitrochlorbenzol aus, welches nach den Angaben von Blankisma (C. 1901, I, 1363) und von Brand (B. 42, 3463 [1909]) in *p*-Nitro-phe-

einer Mischung von 100 ccm 6-n. Ferrichlorid (325 g im Liter) mit 300 ccm Wasser langsam zugesetzt. Das Gemisch bleibt unter zeitweiligem Umrühren 15—20 Minuten stehen, dann saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei scharf ab, wäscht mehrmals mit wenig kaltem Wasser nach und trocknet auf Ton. Zur Reinigung wird der Farbstoff in möglichst wenig kaltem Methylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit wasserfreiem Äther versetzt. Wenn nötig, wird diese Operation nochmals wiederholt. Ausbeute 70—75 % der berechneten.

Der Farbstoff bildet schwarzviolette, schön metallisch glänzende Blättchen; er löst sich mit dunkelvioletter Farbe in viel Wasser; in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Amylalkohol ist er mit tief blauer Farbe leicht löslich, in Äther unlöslich.

0.1939 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1853 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 746 mm). — 0.1305 g Sbst.: 0.1918 g BaSO₄, 0.0582 g AgCl.

C₁₄H₁₄N₂S₂, HCl. Ber. C 54.06, H 4.86, N 9.04, S 20.63, Cl 11.41.
Gef. » 54.19, » 4.99, » 9.55, » 20.18, » 11.03.

Titration mit Zinnchlorür.

0.1845 g Sbst. in 20 ccm Eisessig suspendiert: 13.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorürlösung. — 0.3087 g Sbst. in 30 ccm Eisessig suspendiert: 21.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorürlösung.

Ber. 2 At. H. Gef. 1.904 und 1.899.

Wird die alkoholische Lösung des Farbstoffs mit Ammoniak versetzt, so schlägt die Farbe in orangerot um, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die freie Base in dicken, an frisch gefälltes Eisenhydroxyd erinnernden Flocken aus. Verdünnte Salzsäure regeneriert den Farbstoff. Die Base selbst haben wir nicht in reinem Zustande erhalten können; beim Trocknen tritt Zersetzung ein, ebenso wenn man sie in Äther löst, die Lösung mit Natriumsulfat trocknet und dann abdunsten läßt.

nyl-methyl-sulfid übergeführt und dann mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert wurde. 50 g des *p*-Nitrophenylmethylsulfids werden mit 200 ccm heißem Wasser übergossen und 120 g Zinkstaub zugefügt. Unter starkem Umschütteln setzt man jetzt nach und nach 400 ccm rohe Salzsäure zu, so daß die Flüssigkeit nicht ins Kochen kommt. Man filtriert heiß ab, wäscht mit etwas heißem Wasser nach und läßt 12 Stdn. ruhig stehen. Die abgeschiedenen öligen Nebenprodukte werden abfiltriert und das Filtrat so lange mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung versetzt, als noch Fällung erfolgt. Das abgeschiedene Sulfat wird abgesaugt, mit Alkali zersetzt, die Base in Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute etwa 25 % des angewendeten Nitrochlorbenzols. So dargestellt, bildet die Base ein völlig farbloses, stark lichtbrechendes Öl, welches sich an Luft und Licht bald färbt.

In konzentrierter Salzsäure und in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit schwach grünlicher Farbe unter Zersetzung auf. Zusatz von Wasser bewirkt in der Lösung nur eine geringe Trübung. Näher studiert ist der Vorgang noch nicht; wir haben vorläufig nur die Einwirkung verdünnter Salzsäure untersucht (vergl. das Folgende).

Verhalten gegen Salzsäure. Abspaltung von Amino-phenyl-methyl-sulfid. Der frisch dargestellte, noch feuchte Farbstoff wird in 10—15 Tln. verdünnter Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Säure, 2 Vol. Wasser) gut verteilt und die Mischung unter zeitweisem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine Probe mit Methylalkohol nicht mehr blau wird (1—2 Tage). Dann wird abgesaugt, der schwarze Rückstand noch einige Male mit kaltem Wasser ausgezogen und das gesamte Filtrat nach Zusatz von etwas Zinnchlorürlösung im Vakuum rasch eingeengt. Man fällt jetzt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat, wodurch die Aminoverbindung als Sulfat abgeschieden wird, welches leicht weiter gereinigt und identifiziert werden kann.

Der schwarze Rückstand ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; er löst sich in einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorür, auf Zusatz von Wasser erfolgt Abscheidung schmieriger Substanzen.

Verhalten gegen *p*-Toluidin. Überführung in Verbindung XIV. Der fein gepulverte Farbstoff wird in 15—20 Tln. Methylalkohol suspendiert, 2 Tle. *p*-Toluidin zugesetzt und einige Minuten geschüttelt, wobei die blaue Farbe in braun umschlägt und alles in Lösung geht. Nach 1—2 Stunden gießt man die ausgeschiedenen, schwarzen, harzigen Nebenprodukte ab und läßt die klare Lösung 2—3 Tage stehen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich krystallinisch ab; es wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und einige Male aus möglichst wenig Toluol umkrystallisiert.

Dunkel rotbraune, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 238°, in Äther und Benzin fast unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer löslich, ziemlich leicht in Toluol.

0.1561 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 758 mm). — 0.1579 g Sbst.: 0.0691 g BaSO₄.

C₂₄H₃₂N₄S. Ber. C 77.21, H 6.10, N 10.63, S 6.07.

Gef. » 77.35, » 6.11, » 10.18, » 6.01.

Aus der Analyse ergibt sich ohne weiteres, daß .SCH₃ bei der Einwirkung von Toluidin ausgetreten ist, sie läßt aber nicht erkennen, in welcher Weise; ob unter Mercaptanbildung und Ersatz durch einen Toluidinrest, oder ob eine Verdrängung von N.C₆H₄.SCH₃ durch

Toluidin stattgefunden hat. Im letzteren Falle würde der roten Verbindung die Formel $C_{25}H_{34}N_4S$ zukommen, für welche die Analysenzahlen ebenfalls stimmen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das alkoholische Filtrat von der Darstellung der roten Verbindung mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat konnte Ammoniak nachgewiesen werden, nicht aber Amidophenyl-methyl-sulfid; die Reaktion ist also im ersteren Sinne verlaufen und Formel $C_{25}H_{34}N_4S$ deshalb unberücksichtigt geblieben.

Reduktion des Farbstoffs zur Leukobase (Formel VII).

Man stellt den Farbstoff in der oben beschriebenen Weise dar, saugt ihn aber nicht ab, sondern versetzt das Ganze mit Zinnchlorürlösung¹⁾ in geringem Überschuß und erwärmt im Wasserbad, bis der anfangs grünblaue Niederschlag rein weiß geworden ist. Nach völligem Erkalten wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Zinnchlorür umkrystallisiert. Die freie Base wird aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumacetat abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Feine, weiße, asbestartige Nadelchen vom Schmp. 105°, leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Benzol, schwer in Benzin.

0.1856 g Sbst.: 0.4145 g CO_2 , 0.1007 g H_2O . — 0.1525 g Sbst.: 13.7 ccm N (15°, 738 mm). — 0.1226 g Sbst.: 0.2106 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{16}N_2S_2$. Ber. C 60.80, H 5.84, N 10.16, S 23.20.
Gef. > 60.91, > 6.07, > 10.20, > 23.58.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.5461 g Sbst.: 35.2 g Benzol, 0.274° Depression.
Ber. 276.32. Gef. 288.77.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, in Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

0.1440 g Sbst.: 0.0680 g $AgCl$.
 $C_{14}H_{16}N_2S_2, HCl$. Ber. Cl 11.34. Gef. Cl 11.68.

Von Ferrichlorid wird die freie Base bezw. das salzsaure Salz wieder in den Farbstoff zurückgeführt; die Diazotierung oder die Überführung in ein Azimidoderivat mit Hilfe von Nitrit und verdünnter Salzsäure gelang nicht, immer trat Oxydation und Rückbildung des Farbstoffs ein.

¹⁾ Durch Lösen von Zinn in konzentrierter Salzsäure dargestellt, so daß 4 ccm 1 g Zinn enthalten.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Silberglänzende Schuppen vom Schmp. 155°, leicht löslich in Eisessig, weniger in Benzol und in Alkohol.

0.1154 g Sbst.: 0.1697 g BaSO₄.

C₁₄H₁₅N₂S₂(C₂H₃O). Ber. S 20.14. Gef. S 20.19.

Trimethylammoniumjodid der Leukobase (Formel X).

Man erhitzt die Base mit 10 Tln. Methylalkohol und 3 Tln. Jodmethyl 6 Stunden auf 100°, dunstet nach Zusatz von etwas Wasser den Methylalkohol und das Jodmethyl ab, erhitzt den Rückstand mit viel Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle, filtriert und läßt auskrystallisieren. Die Ausbeute ist schlecht.

Weißes, lockeres, krystallinisches Pulver, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, am besten noch in heißem Wasser. Schmp. 186—190° unter Zersetzung.

0.1346 g Sbst.: 0.1873 g BaSO₄, 0.0741 g AgJ.

C₁₇H₂₁N₃S₂J. Ber. S 14.37, J 28.43.

Gef. » 14.01, » 28.66.

Disulfon des Acetylderivats der Leukobase (Formel XI).

Man löst die oben beschriebene Acetylverbindung in 8—10 Tln. Eisessig, setzt 3—4 Tle. Perhydrol hinzu und läßt in der Kälte stehen, bis die nach einiger Zeit sich einstellende Krystallabscheidung nicht mehr zunimmt, wozu längere Zeit erforderlich ist. Die Krystalle werden zerrieben, mit Alkohol ausgekocht und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

Gelbe Nadelchen, welche sich bei 264—265° dunkel färben und gegen 273—275° unter Zersetzung schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, in heißem Nitrobenzol löst es sich leicht.

0.1290 g Sbst.: 0.1562 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈N₂S₂O₅. Ber. S 16.73. Gef. S 16.77.

Einwirkung von Phenanthrenchinon auf die Leukobase.
Verbindung XV.

Man löst äquimolekulare Mengen von Phenanthrenchinon und der Base in genügend heißem Eisessig, gießt beide Lösungen zusammen und erhitzt 1—1½ Stunden im siedenden Wasserbad. Es wird heiß filtriert, der Rückstand einigemal mit wenig Eisessig ausgekocht, dann mit Alkohol und Äther.

Dunkelkarmoisinrotes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 281°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; die Lösung in heißem Eisessig ist intensiv blau gefärbt infolge von Salzbildung.

0.1736 g Sbst.: 0.4596 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.1394 g BaSO₄.

C₂₈H₂₂N₂S₂O. Ber. C 72.05, H 4.75, S 13.75.

Gef. » 72.20, » 4.69, » 13.77.

Die Verbindung hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in viel heißem Alkohol auf Zusatz von Salzsäure mit intensiv blauer Farbe auf; beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches, blaues, salzsaures Salz ab, welches durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird¹⁾).

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Leukobase.
Verbindung XVI.

2.5 g der Base wurden mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 ccm Alkohol ca. 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, Der Röhreninhalt wird abdunsten gelassen, der anfangs ölige, allmählich krystallinisch werdende Rückstand auf Ton abgepreßt und einigemal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Mikroskopisch kleine, weiße Nadelchen vom Schmp. 160°, leicht löslich in heißem Eisessig und in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol, Äther.

0.1326 g Sbst.: 0.2633 g BaSO₄.

C₂₉H₂₀N₄S₅. Ber. S 26.96. Gef. S 27.26.

Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf die Leukobase.
Verbindung XVII.

3 g Leukobase werden in 30 ccm Chloroform gelöst, eine Lösung von 0.6 g *o*-Xylylenbromid in 5 ccm Chloroform zugesetzt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage stehen gelassen; dann wird filtriert, das Chloroform abdunsten gelassen, der Rückstand mit etwas heißem Alkohol ausgezogen und aus Aceton umkrystallisiert.

Fast weiße Nadeln vom Schmp. 139°, leicht löslich in heißem Aceton und in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1031 g Sbst.: 0.1270 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂N₂S₂. Ber. S 16.95. Gef. S 16.91.

Azoxy-phenyl-methyl-sulfon (Formel XVIII).

1 Tl. Aminophenyl-methyl-sulfid wird in 10 Tln. Eisessig gelöst und unter Kühlung 8 Tle. Perhydrol zugesetzt. Bei längerem Stehen der Mischung scheidet sich langsam ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus; die Reaktion nimmt längere Zeit in Anspruch und ist

¹⁾ Mit Benzil hat kein derartiges Derivat erhalten werden können.

meist erst nach einigen Wochen beendet. Zur Reinigung wird die Abscheidung aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Gelbe, dem Azoxybenzol ähnliche Schuppen vom Schmp. 264°, außer in heißem Eisessig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.3144 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 0.1592 g BaSO₄. — 0.3403 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₄H₁₄N₂S₂O₅. Ber. C 47.42, H 3.98, S 18.10, N 7.93.

Gef. » 47.92, » 4.22, » 18.14, » 8.06.

83. Walter Madelung: Über stark gefärbte *holo-* und *meri-*chinoide Imoniums Salze des Benzidins und ihre Benutzung für die analytische Bestimmung des Wirkungswertes von Oxydationsmitteln.

[Aus dem Pharmakol. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1911.)

Die bei der Einwirkung oxydierender Agenzien auf das Benzidiu und seine Homologen als erste Produkte sich bildenden blauen Stoffe haben in letzter Zeit durch die Untersuchungen Willstätters und Schlenks ihre Aufklärung gefunden. Willstätter und Kalb¹⁾ bezeichneten zuerst diese Verbindungen als chinoide und sprachen die Vermutung aus, es seien *meri-*chinoide, dem Chinhydron analoge Diimoniums Salze des Benzidins, während die entsprechenden, also dem Chinon analogen *holo-*chinoiden Verbindungen gelbe Farbe besäßen. Eine Bestätigung dieser Annahme erblickten Willstätter und Piccard²⁾ in dem Ergebnis der von ihnen ausgeführten Analysen der blauen Verbindungen, die einerseits bei Einwirkung von Bichromat oder Chromsäurelösung auf überschüssige essigsäure Benzidinlösung, andererseits von Benzidinlösung auf überschüssige Chromsäurelösung entstehen. Die Analysen, die sich auf die Feststellung des Chromgehaltes und des Oxydationswertes gegenüber Zinnchlorür gründeten, ergaben sehr komplizierte Formeln, die aber anscheinend die Annahme einer *holo-*chinoiden Verbindung ausschließen. Schlenk und Knorr³⁾ untersuchten in eingehender Weise die Oxydationsprodukte des Benzidins und seiner Derivate. Sie beschrieben wesentlich einfachere Verbindungen *meri-*chinoiden Charakters, die als aus je einem Molekül Diphenochinon-diimoniums Salze und einem Molekül Ben-

¹⁾ B. 39, 3476 [1906]. ²⁾ B. 41, 3245 [1908]. ³⁾ A. 363, 313 [1908].