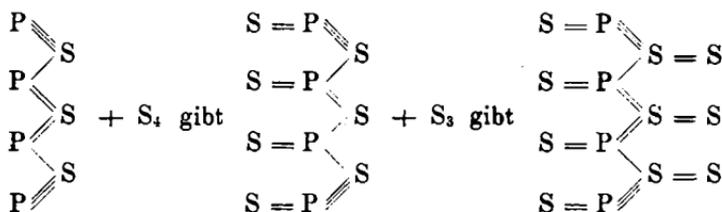


1 1/2 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Der letztere lieferte Krystalle vom Schmp. 282°, deren Analyse auf P_4S_{10} stimmte.

P_4S_{10} . Ber. P 27.8, S 72.1.

Gef. » 27.9, » 71.9.

Der in der Hülse verbleibende Rückstand war nicht homogen. Demselben konnten weitere Mengen von P_4S_{10} entzogen werden. Ich will es noch dahingestellt lassen, ob in demselben nicht doch vielleicht ein neuer Repräsentant der Phosphorsulfid-Reihe steckt. Aber bis jetzt haben meine ausgedehnten Versuchsreihen nur die Stockschen Ansichten bestätigt. Über Konstitution und Bildung derselben lassen sich eventuell folgende Schemata aufstellen. Im Sesquisulfid ist der Phosphor am einfachsten 3- und der Schwefel 4-wertig anzunehmen. Dann könnten die Phosphoratome je 1 S addieren und schließlich die 3 ursprünglichen Schwefelatome noch 3 S aufnehmen:



Bern, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

167. R. Scholl und Chr. Seer: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen. III.¹⁾ Versuche mit Thianthren, Dimethyl-thianthren, Thiodiphenylamin und N-Methyl-thiodiphenylamin.

[Aus dem Chemischen Institute der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

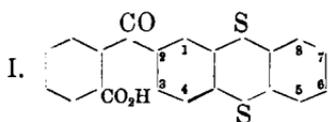
(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

1. Versuche mit Thianthren und Dimethyl-thianthren.

Aus Thianthren (*o*-Diphenylendisulfid), Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht schon bei der Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffes ein Säuregemisch, in welchem neben Thianthren-monophthaloylsäure Thianthren-diphthaloylsäure enthalten ist, und man hat es durch geeignete Wahl der Temperaturbedingungen in der Hand, vorzugsweise die eine oder die andere Säure zu gewinnen.

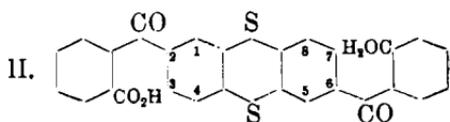
¹⁾ 2. Mitteilung: B. 44, 1091 (1911).

Aus dem Verhalten des Phenylsulfides gegen Halogene und Salpetersäure, wobei die Substitution in *para*-Stellung zum Schwefel erfolgt¹⁾, ist zu schließen, daß auch im Thianthren die Substituenten in *para*-Stellung zu den Schwefelatomen treten, also bei oben genannter Reaktion Thianthren-phthaloylsäuren von entsprechender Konstitution entstehen. Diese Annahme stimmt auch mit den am Dimethylthianthren gemachten Beobachtungen (siehe unten) überein. Des weiteren ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß beim Eintritt zweier Phthalsäurereste in das Thianthren jedes Schwefelatom seinen orientierenden Einfluß auf einen der beiden Benzolkerne geltend macht, so daß eine Diphthaloylsäure von unsymmetrischer Konstitution entsteht. Dementsprechend hat man den beiden Säuren die Strukturformeln



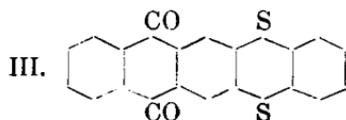
Thianthren-2-phthaloylsäure

zuzuschreiben.



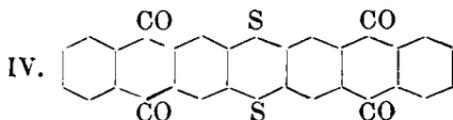
Thianthren-2.6-diphthaloylsäure

Diese beiden Säuren lassen sich, die erste durch Chlorzink²⁾, die zweite durch konzentrierte Schwefelsäure, zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten kondensieren, denen wir, wiederum in der Annahme, daß die *para*-Stellungen zu den Schwefelatomen bevorzugt seien, die Strukturformeln mit linearer Anellierung³⁾:



lin. oder 2.3-Phthaloyl-thianthren

zuschreiben.



lin. oder 2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren

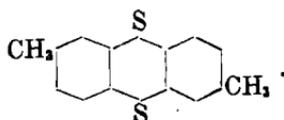
Lin. Phthaloyl-thianthren und lin. Diphthaloyl-thianthren, von denen das erste in Form dunkelroter, sternförmiger Krystalle, das zweite als braunrotes, mikrokristallinisches Pulver erhalten wird, geben mit alkalischem Natriumhydrosulfit erwärmt, küpenartige Lösungen, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigen.

¹⁾ Krafft, B. 7, 384, 1165 [1874]; Bourgeois, B. 28, 2321 [1895]; Boeseken und Watermann, R. 29, 315 [1910].

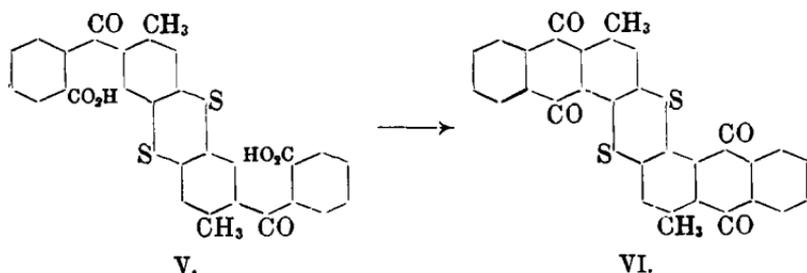
²⁾ Durch konzentrierte Schwefelsäure werden Thianthren-monophthaloylsäure, wie auch die Monophthaloylsäuren anderer mehrkerniger Benzolderivate (z. B. Diphenylmonophthaloylsäure, Scholl und Neovius, B. 44, 1079 [1911], *p*-Ditolyl-monophthaloylsäure, Scholl und Seer, B. 44, 1093 [1911]) leichter sulfiert als kondensiert.

³⁾ Diese Bezeichnung betr. siehe Hinsberg, A. 319, 257 [1902].

Um zu prüfen, ob diese Erscheinung mit der linearen Aneinandergliederung der Ringe im Zusammenhang stehe, haben wir uns bemüht, Phthaloylthianthrene mit angularer Struktur darzustellen. Wir gingen zu diesem Zwecke aus vom 2.6-Dimethyl-thianthren (Ditoluylendisulfid) von Jacobson und Ney:



Durch Verbacken dieser Verbindung mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei etwa 100° erhielten wir die 2.6-Dimethylthianthren-3.7-diphthaloylsäure, die durch konzentrierte Schwefelsäure zum 2.6-Dimethyl-3.4.7.8-diphthaloyl-thianthren kondensiert werden konnte.



Über die angular, genauer gesagt, trans-bisangular¹⁾ Struktur dieser Verbindung kann kein Zweifel bestehen. Sie erinnert in ihrem Bau sowohl an Indanthren, als auch an Anthraflavon²⁾. Aus dieser angularen Struktur ergibt sich auch die Stellung der Phthalsäuregruppen in der Dimethylthianthren-diphthaloylsäure, im Sinne der Formel V. Denn angenommen, der Eingriff des Phthalsäureanhydrides erfolge nicht in die freien β -Stellungen, sondern in die α -Stellungen des Dimethylthianthrens (Bezeichnung wie bei Anthrachinon), dann könnten hierfür nach zahlreichen Analogien nur die *ortho*- α -Stellungen zu den Methylen in Frage kommen. Die so entstehende Verbindung würde aber nicht zu einem Anthrachinonderivate kondensierbar sein.

2.6-Dimethyl-3.4.7.8-diphthaloyl-thianthren bildet rotbraune mikroskopische Krystallnadeln und zeigt, mit alkalischem Natriumhydro-sulfid in Lösung gebracht, eine, allerdings sehr geringe, Verwandtschaft

¹⁾ Als trans-bisangular bezeichnen wir zweifach angular im Sinne der doppelt gebrochenen Linie \diagdown , also nach entgegengesetzten Richtungen, erfolgte Anellierung, als cis-bisangular zweifach angular im Sinne der Linie \diagup , also nach derselben Richtung, erfolgte Anellierung.

²⁾ B. A. S. F., D. R. P. 179893 (M. H. Isler).

zur ungebeizten Pflanzenfaser, so daß man ihm eigentliche Küpenfarbstoff-Eigenschaften nicht zusprechen kann. Immerhin besteht ein Unterschied gegenüber dem vollkommen affinitätslosen lin. Diphthaloylthianthren, der durch die Methylgruppen allein kaum erklärt werden kann, vielmehr auf den Gegensatz von linear und angular zurückzuführen ist.

Aus dem Verhalten der beschriebenen Phthaloyl-thianthrene ist zu schließen, daß das Schwefelatom auch durch paarweise Verknüpfung zweier Anthrachinonkerne wie im Thianthren nicht im Stande ist, Küpenfarbstoffe zu erzeugen.

Thianthren-2-monophthaloylsäure¹⁾ (Formel I).

4 g Thianthren und 6 g Phthalsäureanhydrid werden, beide fein gepulvert, mit 60 g Schwefelkohlenstoff übergossen, 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid

¹⁾ Es möge an dieser Stelle über einige Versuche berichtet werden, die R. Scholl und E. Heuser mit Phenylsulfid angestellt haben, und die zur Darstellung der

Phenylsulfid-phthaloylsäure, $C_6H_5 \cdot S \cdot (1)C_6H_4(4) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ geführt haben. Zur Darstellung dieser Säure verfährt man wie folgt:

22.3 g Phenylsulfid, 45 g Phthalsäureanhydrid, 48 g Aluminiumchlorid werden mit 400 g Schwefelkohlenstoff 4 Stunden zum Sieden erhitzt, der Schwefelkohlenstoff abgossen und der Rückstand mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Die hellgelbe, zähe Masse wird durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Phthalsäure befreit, in verdünnter Natronlauge gelöst und die Phenylsulfid-phthaloylsäure aus dem Filtrate durch Ansäuern in hellgelben Flocken gefällt. Ausbeute 25 g. Mit wenig Äther digeriert, wird sie farblos und schmilzt, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 121—122°.

0.1561 g Sbst.: 0.4069 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.2426 g Sbst.: 0.1600 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{14}O_3S$. Ber. C 71.85, H 4.19, S 9.60.

Gef. » 71.10, » 4.15, » 9.06.

Phenylsulfid-phthaloylsäure bildet ein schwer lösliches, in seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz vom Schmp. 171°, das mit Vorteil zu ihrer Reinigung benutzt werden kann. Man fällt die Säure daraus zweckmäßig bei 0° mit ganz verdünnter Salzsäure, da sie sich andernfalls leicht harzig zusammenballt. Phenylsulfid-phthaloylsäure ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Schwefelkohlenstoff, leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln. Die Lösung in Vitriolöl ist rotviolett.

Gegen heißes Vitriolöl verhält sie sich ähnlich der Thianthren-monophthaloylsäure. Durch halbstündiges Erhitzen mit Vitriolöl auf 60° wird sie nahezu vollständig sulfiert, bei höherer Temperatur zum entsprechenden Anthrachinonderivate (Phthaloyl-phenylsulfid-sulfosäure) kondensiert. 10 Minuten mit 5 Teilen Chlorzink auf 270° erhitzt, geht sie über in den Phenyläther des β -Anthrachinonylmercaptans, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4(\beta)SC_6H_5$ (Phthaloyl-phenyl-sulfid), der mit alkalischem Natriumhydrosulfid eine rote, küpenartige Lösung gibt.

auf einmal hinzugefügt und das Ganze 8 Stunden am Wasserbade mit Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wird von der als schwarze, körnige Masse am Boden liegenden Aluminiumchlorid-Doppelverbindung abgegossen, letztere mit Wasser und Salzsäure zersetzt und dem Rückstande die nicht in Reaktion getretene Phthalsäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, wodurch auch noch vorhandener Schwefelkohlenstoff entfernt wird, entzogen. Das Ungelöste besteht in der Hauptsache aus Thianthren-monophthaloylsäure, wenig Thianthren-diphthaloylsäure und unverändertem Thianthren. Die Säuren werden durch heiße, verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht und aus dem Filtrate durch Salzsäure wieder gefällt (Ausbeute 5 g). Man kann sie durch Krystallisation aus heißem Xylol von einander trennen, aber sehr mühsam; leicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ammoniumsalsze in kaltem Wasser. Das Ammoniumsalsz der Monophthaloylsäure ist darin sehr schwer, das der Diphthaloylsäure leicht löslich.

Zum Zwecke der Trennung kocht man das Säuregemisch mit verdünntem Ammoniak kurz auf, filtriert, behandelt den Rückstand von neuem in derselben Weise und so fort, bis nichts mehr in Lösung geht. Längere Zeit mit Ammoniak zu kochen, ist nicht ratsam, da sich das Ammoniumsalsz der Monophthaloylsäure bei längerem Kochen wieder ausscheidet und dann nur schwer wieder in Lösung geht. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich das Ammoniumsalsz der Monophthaloylsäure beim Erkalten in alsbald krystallinisch erstarrenden, kleinen, farblosen Öltropfen aus, aus sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit und sofort krystallinisch (Ausbeute 3.4 g).

Aus diesem Ammoniumsalsz wird die Thianthren-monophthaloylsäure durch Anrühren mit mäßig konzentrierter Salzsäure in Freiheit gesetzt, gut mit Wasser ausgewaschen und durch einmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Xylol gereinigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 219—221°. Für die Analyse wurde sie bei 150° getrocknet.

0.1820 g Sbst.: 0.2264 g BaSO₄ (nach Carius).

C₇₀H₁₂O₈S₂. Ber. S 17.58. Gef. S 17.09.

Die Verbindung ist in den üblichen organischen Mitteln, ausgenommen Nitrobenzol, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich bis unlöslich; in der Siedehitze unlöslich in Äther, Ligroin, Tetrachlormethan, leicht in Eisessig und Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich violett.

Thianthren-2.6-diphthaloylsäure (Formel II).

Das Filtrat von der Darstellung des schwer löslichen Ammoniumsalszes der Thianthren-monophthaloylsäure enthält das leicht lösliche Ammoniumsalsz der Thianthren-diphthaloylsäure und läßt diese selbst als hellgelben Niederschlag fallen, wenn man es mit Salzsäure ver-

setzt. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig Ammoniak, läßt 24 Stunden stehen, filtriert von einer kleinen weiteren Menge thianthren-monophthaloylsauren Ammoniums ab und fällt die Diphtaloylsäure aus dem Filtrate in reinerer Form wieder aus. Die Ausbeute ist aber gering und beträgt nur etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der Monophthaloylsäure. Sie läßt sich aber bedeutend steigern, wenn man die Reaktion mit einem größeren Überschuße von Phthalsäureanhydrid ansetzt und 4 g Thianthren, 11 g Phthalsäureanhydrid, 18 g Aluminiumchlorid mit 50 g Schwefelkohlenstoff 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Man erhält dann unter den angegebenen Bedingungen der Aufarbeitung 4.5 g Thianthren-diphthaloylsäure.

Da für die Kondensation dieser Säure zum entsprechenden Anthrachinonderivate vollkommene Reinheit nicht erforderlich ist, haben wir sie zwar analysenrein, aber nicht schmelzpunktrein dargestellt, was wegen ihrer geringen Neigung zu krystallisieren erschwert ist. Die Säure schmolz unscharf von 143—160°.

0.2080 g Sbst.: 0.1940 g BaSO₄.

C₂₃H₁₆O₆S₂. Ber. S 12.50. Gef. S 12.81.

Thianthren-diphthaloylsäure löst sich spielend leicht in wäßrigem Ammoniak, gibt aber ein in verdünnter Natronlauge ziemlich schwer lösliches Natriumsalz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich dunkelbraun mit einem Stich ins Rote.

lin. oder 2.3-Phthaloyl-thianthren (Formel III).

Thianthren-2-phthaloylsäure läßt sich zwar durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zu einem Anthrachinonderivate kondensieren, aber nicht ohne daß gleichzeitig, und zwar schon bei 60—65°, Sulfurierung eintritt. (Die entstehende Sulfo-säure bildet ein in verdünnter Natronlauge sehr schwer lösliches Natriumsalz und färbt Wolle braunrot an.) Man führt daher die Kondensation mit wasserfreiem Chlorzink aus.

1 g Thianthren-monophthaloylsäure wird mit 3 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink rasch zerrieben, in ein weites Reagensglas gefüllt und dieses 1 Stunde im Metallbade bei einer Temperatur von 230—235° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und dem Rückstande nicht kondensierte Phthaloylsäure mit siedender verdünnter Sodalösung entzogen. Die Ausbeute an sodaunlöslichem Rohprodukte beträgt 3 g, kann aber durch Wiederholung der Schmelze mit der zurückgewonnenen Phthaloylsäure verbessert werden.

Das so erhaltene Produkt krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in schönen, dunkelroten, kleinen Sternen, die sich oberhalb 210° dunkler färben und bei etwa 253° geschmolzen sind. Wird die Tem-

peratur der Chlorzink-Schmelze nur wenig zu hoch gehalten, dann ist die Krystallisationsfähigkeit des Produktes geringer. Man küpt es dann zweckmäßig vor dem Umkrystallisieren um, indem man es in einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Natriumhydrosulfit von 70—80° auflöst, die Flüssigkeit filtriert, längere Zeit Luft in das heiße Filtrat einleitet, dieses mit festem Chlornatrium versetzt und kurze Zeit kocht. Das Phthaloyl-thianthren fällt dann aus der kolloiden Lösung als braunrotes, amorphes Pulver aus. Für die Analyse wurden die Krystalle bei 130° getrocknet.

0.0771 g Sbst.: 0.1945 g CO₂, 0.0204 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₄S₂. Ber. C 69.37, H 2.89.

Gef. » 68.80, » 2.97.

lin. Phthaloyl-thianthren ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Alkohol und Ligroin, in der Siedehitze verhältnismäßig leicht in Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol und Anilin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich weinrot mit violetterm Stich.

Es gibt mit heißem alkalischen Natriumhydrosulfit eine dunkelrotbraune, küpenartige Lösung, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

lin. oder 2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren

(lin. Dianthrachinonylendisulfid. Formel IV).

2 g Thianthren-diphthaloylsäure wurden mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure 40 Minuten auf 120—124° erhitzt. Die Lösungsfarbe geht über violett in dunkelgrün über. Man gießt in Wasser, wäscht den dunkelbraunen Niederschlag gut aus, kocht ihn zur Entfernung unveränderter Diphthaloylsäure und etwa beigemengter Phthaloyl-thianthrensulfosäuren mit verdünntem Ammoniak, dann mit verdünnter Sodalösung aus, wäscht mit Salzsäure und extrahiert nach dem Trocknen zur Entfernung von Sulfosäuren, die wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Salze nicht in Lösung gegangen sein sollten, wiederholt mit siedendem Eisessig. Das Ungelöste kocht man mit Nitrobenzol aus engt das Nitrobenzol-Filtrat stark ein und erhält so das Diphthaloyl-thianthren als braunroten, mikrokrySTALLINEN Niederschlag.

0.1018 g Sbst.: 0.2595 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.1705 g Sbst.: 0.1633 g BaSO₄.

C₂₈H₁₂O₄S₂. Ber. C 70.59, H 2.52, S 13.43.

Gef. » 69.52, » 2.97, » 13.15.

Diphthaloyl-thianthren ist so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen tiefsiedenden Mitteln, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich grasgrün. Bei 325° ist es noch nicht geschmolzen. Heißes natronalkalisches Natriumhydrosulfit löst es zu einer dunkelroten, küpenartigen Lösung, die nicht auf ungebeizte Baumwolle zieht.

2.6-Dimethyl-thianthren-3.7-diphthaloylsäure (Formel V).

Das Ausgangsmaterial für diese Synthese, das 2.6-Dimethylthianthren, haben wir nach dem recht umständlichen Verfahren von Jacobson und Ney¹⁾ aus *p*-Toluidin dargestellt, nachdem Versuche zu seiner Gewinnung aus Toluol, Schwefel und Aluminiumchlorid ergebnislos verlaufen waren.

1 Tl. 2.6-Dimethylthianthren wird mit 5 Tln. Phthalsäureanhydrid und 10 Tln. Aluminiumchlorid innig zerrieben, das Ganze unter Chlorcalcium-Verschluß im Ölbad im Verlauf von 2 $\frac{1}{2}$ Stunden allmählich von 60° auf 100° erhitzt, und die Temperatur noch 7 Stunden bei 100—104° gehalten. Die Reaktion beginnt bei etwa 80°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure zersetzt, nicht in Reaktion getretene Phthalsäure mit Wasser herausgekocht, dem Rückstande die Dimethylthianthren-diphthaloylsäure durch heiße, verdünnte Natronlauge entzogen und aus dem Filtrate durch Ansäuern als hellrotes Pulver wieder gefällt. Ausbeute 73 % der Theorie.

Da uns von Dimethylthianthren und infolge dessen auch von der Diphthaloylsäure nur sehr kleine Mengen zur Verfügung standen, haben wir auf eine weitere Reinigung verzichtet, um so mehr als die Kondensation zum Anthrachinonderivate auch mit der Rohsäure gute Resultate gab.

2.6-Dimethyl-3.4.7.8-diphthaloyl-thianthren (Formel VI).

0.4 g Dimethyl-thianthren-diphthaloylsäure wurden mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure 20 Minuten auf 120—124° erhitzt, wobei die Farbe über schmutzig schwarzviolett in reines Dunkelblau übergeht. Man trägt die Schmelze in Wasser ein, kocht den Niederschlag mit Wasser, dann mit Sodalösung aus, wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert ihn aus siedendem Nitrobenzol um. Die Verbindung scheidet sich in rotbraunen, mikroskopischen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 380—385°. Ausbeute 0.13 g. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.0625 g Subst.: 0.0600 g BaSO₄.

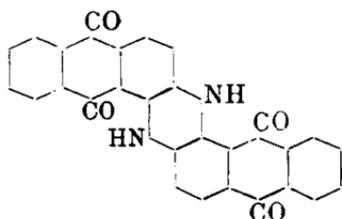
C₃₀H₁₆O₄S₂. Ber. S 12.70. Gef. S 13.18.

ang. Dimethyl-diphthaloyl-thianthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün; die blaue Farbe der Schmelze muß also durch ein Nebenprodukt mitbedingt sein. Beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfit und wenig Natronlauge gibt es eine dunkelrote Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach gelb färbt.

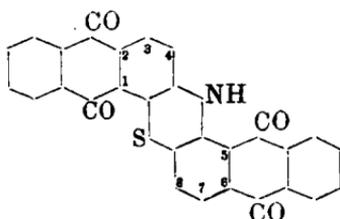
¹⁾ A. 277, 232 [1893].

2. Versuche mit Thiodiphenylamin und *N*-Methyl-thiodiphenylamin.

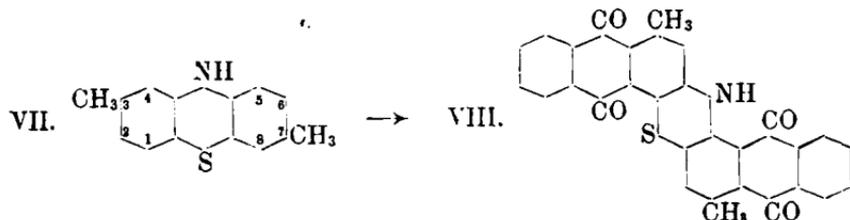
Den Versuchen zur Einführung mehrerer Phthalsäurereste in das Thiodiphenylamin lag ursprünglich die Absicht zugrunde, ein dem Indanthren, das auch als *trans*-bisangulares Diphthalöyl-*N*-dihydrophenazin bezeichnet werden kann, analoges *trans*-bisangulares Diphthalöyl-thiodiphenylamin oder ein Homologes dieses Körpers zu gewinnen.



Indanthren.

*trans*-bisang.-Diphthalöyl-thiodiphenylamin.

Um die Phthalöylgruppen in die gewünschten angularen Stellungen des Thiodiphenylamins zu bringen, bedurften wir eines Thiodiphenylaminderivates, in welchem die Stellungen 3 und 7 durch Substituenten für den Eingriff des Phthalsäurerestes versperrt waren. Ein solches Derivat wäre das 3.7-Dimethyl-thiodiphenylamin:

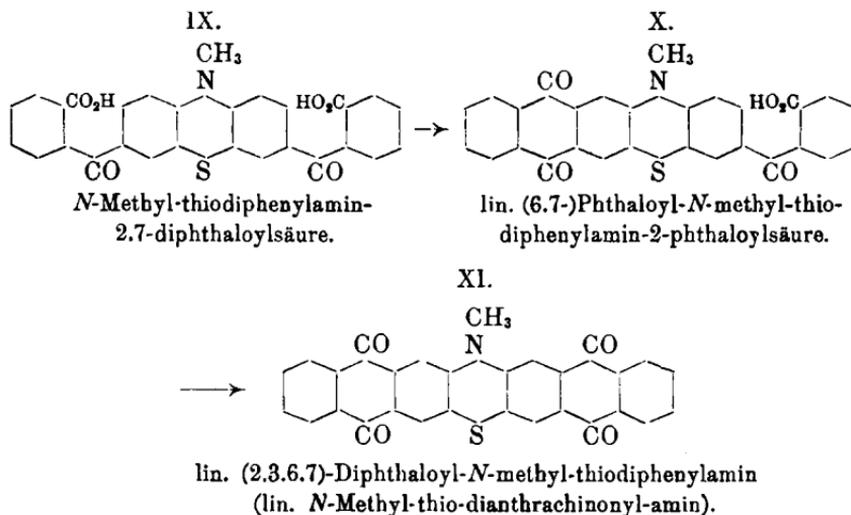


Da dieses ebensowenig zugänglich war, wie andere einfache und in Frage kommende Derivate dieser Stellung, haben wir zunächst Versuche mit *N*-Methyl-thiodiphenylamin und mit Thiodiphenylamin selbst ausgeführt, lediglich in der Absicht, festzustellen, ob überhaupt und unter welchen Bedingungen Phthalsäurereste eingeführt werden könnten. Das *N*-Methyl-thiodiphenylamin stellten wir an die Spitze unserer Versuche, um eine Reaktion des Phthalsäureanhydrides mit der Imidogruppe und dadurch auftretende Schwierigkeiten auszuschließen.

Die Versuche lehrten, daß *N*-Methyl-thiodiphenylamin und Thiodiphenylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid schon bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes, soweit sie überhaupt in Reaktion treten, zwei Phthalsäurereste in die Benzolkerne aufnehmen, das Thiodiphenylamin außerdem einen dritten in der Imidogruppe,

der sich aber durch Alkalien wieder herauswerfen läßt. Eine Monophthaloylsäure wurde in keinem Falle beobachtet. In den Diphthaloylsäuren hat man unter Berücksichtigung des Verlaufes von Bernthsens Thionin-Synthese aus Analogiegründen die Phthalsäure-Reste in *para*-Stellung zum Stickstoff anzunehmen. Die beiden Säuren sind danach *N*-Methyl-thiodiphenylamin-2.7-diphthaloylsäure und Thiodiphenylamin-2.7-diphthaloylsäure entsprechend den Formeln IX und XII. Dieser Schluß ist allerdings aus verschiedenen Gründen nicht ganz einwandfrei, u. a. deshalb nicht, weil Bernthsen¹⁾ bei der Nitrierung des Thiodiphenylamins neben der 2.7-Dinitroverbindung noch eine zweite von unbekannter Konstitution erhalten hat.

Alle Diphthaloylsäuren müssen, sofern sie zu Produkten mit zwei Anthrachinongruppen kondensierbar sind, dabei eine Zwischenstufe durchlaufen, wie sie z.B. von Scholl und Neovius²⁾ bei der Kondensation der Biphenyl-diphthaloylsäure erhalten wurde, die der halbseitigen Kondensation entspricht; und es wird lediglich vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten abhängen, mit der sich die Zwischenstufe und daraus die Endstufe bildet, ob die Zwischenstufe festgehalten und in reiner Form isoliert werden kann. Ein solcher Fall liegt nun auch bei der *N*-Methyl-thiodiphenylamin-diphthaloylsäure vor, die durch entsprechende Wahl der Erhitzungsdauer mit Vitriolöl in die halbseitig kondensierte Säure (X) oder in das neutrale Thio-dianthrachinonyl-amin-Derivat (XI) verwandelt werden kann.

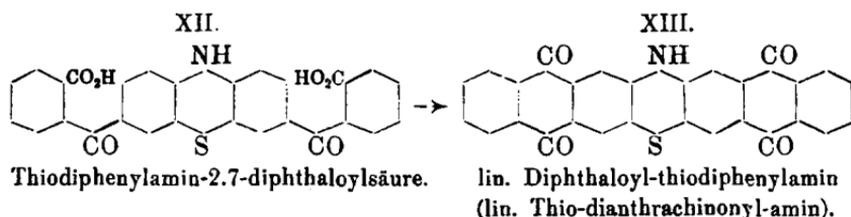


¹⁾ B. 17, 611 [1884].

²⁾ B. 44, 1086 [1911].

Diese Zwischenstufe erweckte unsere Aufmerksamkeit auch in sofern, als sich an ihr bezw. ihrem Natriumsalze kolloide Erscheinungen, welche das Arbeiten mit den Säurederivaten solch hochkondensierter Kerne oft erschweren, in besonders unliebsamer Weise geltend machten.

Die Thiodiphenylamin-diphthaloylsäure (XII) haben wir, ohne auf das Zwischenprodukt zu fahnden, durch genügend langes Erhitzen mit Vitriolöl sofort in das Endprodukt (XIII) übergeführt.



Auch für die Formulierung der vorstehend beschriebenen Kondensationsprodukte ist man auf Analogieschlüsse angewiesen. Wir nehmen wie bei den Thianthren-phthaloylsäuren an, daß der Eingriff der Carboxyle in *para*-Stellung zum Schwefel erfolge, also unter linearer Aneinandergliederung der Ringe.

Diphthaloyl-*N*-methyl-thiodiphenylamin und Diphthaloyl-thiodiphenylamin sind dunkelfarbige Verbindungen, erstere dunkelviolett, die zweite tief dunkelgrünblau bis schwarzblau. Beide geben mit alkalischem Natriumhydrosulfit dunkelrote küpenartige Lösungen, aber von so geringer Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, daß von Küpenfarbstoffen nicht die Rede sein kann.

Zum Schlusse möge darauf hingewiesen sein, daß Laubé und Libkind¹⁾ durch Einwirkung von Schwefel auf amidierte 1- und 2-Anilido-anthrachinone Produkte erhalten haben, denen sie die Struktur von amidierten Phthaloyl-thiodiphenylaminen zuschreiben. Ob diese Annahme zutrifft, ist aus den spärlichen Angaben nicht mit Sicherheit zu ersehen.

Thiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure (Formel XII).

2 g Thiodiphenylamin werden mit 4 g Phthalsäureanhydrid, 5,5 g Aluminiumchlorid und 30 ccm Schwefelkohlenstoff 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wird abgossen, die am Bodensitzende schwarze Schmiere mit Wasser und Salzsäure zersetzt und das dabei ausgeschiedene ziegelrote Produkt mit 150 g Wasser kurze Zeit ausgekocht. Dadurch wird der größte Teil der nicht in Reaktion getretenen Phthalsäure

¹⁾ B. 43, 1730 [1910].

entfernt. Den Rest beseitigt man, da sich die Thiodiphenylamin-diphthaloylsäure in heißem Wasser nicht unerheblich löst, besser mittels kalten Wassers bei der folgenden Operation. Das Produkt haben wir, um in die Imidogruppe getretene Phthalsäure abzuspalten, eine Stunde mit 2₁-n. Natronlauge gekocht, wobei zugleich die Phthaloylsäuren in Lösung gehen. Man filtriert von nicht in Reaktion getretenem Thiodiphenylamin ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 3 l, säuert mit Salzsäure an und turbiniert zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die mit niedergeschlagene Phthalsäure vollkommen in Lösung geht, während die Thiodiphenylamin-diphthaloylsäure ungelöst bleibt. Sollte sie sich nicht vollständig in kaltem, verdünntem Ammoniak lösen, so ist noch etwas von der in der Imidogruppe phthaloylierten Verbindung beigemischt, von der man sie durch Umlösen aus kaltem, verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen aus dem Filtrate befreit. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt nur 0.8 g, was darauf zurückzuführen ist, daß das Aluminiumchlorid schnell in Schmieren eingebettet wird und seine Wirkung nur zum Teil entfalten kann. Die Säure läßt sich durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol leicht reinigen und in gelbstichig ziegelroten, flimmernden Blättchen erhalten, die sich oberhalb 250° allmählich dunkel färben und zersetzen. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1010 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.2396 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 757 mm). — 0.1693 g Sbst.: 0.0834 g BaSO₄.

C₂₈H₁₇O₆NS. Ber. C 67.88, H 3.43, N 2.83, S 6.47.

Gef. » 67.78, » 3.84, » 2.99, » 6.76.

Thiodiphenylamin-2.7-diphthaloylsäure ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. In Vitriolöl löst sie sich grün, in rauchender Schwefelsäure carmoisinrot. Aus nicht zu verdünnten Lösungen in Soda oder Ammoniak scheiden sich Natrium- und Ammoniumsals nach längerer Zeit in undeutlich krystalliner Form aus.

lin. Diphthaloyl-thiodiphenylamin (lin. Thio-dianthrachinonylamin) (Formel XIII).

1 g Thiodiphenylamin-diphthaloylsäure wird mit 27 g konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorcalcium-Verschluß 3½ Stdn. auf 100–106° erhitzt, die grüne Lösung in Wasser eingetragen, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen bis das anfangs gelbe Filtrat farblos läuft, und ihm nicht oder halbseitig kondensierte Säure durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak entzogen. Ausbeute 0.85 g. Dasselbe Produkt entsteht auch direkt aus Thiodiphenylamin beim Verbacken mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (ohne Lösungsmittel) bei 105°, gleichfalls noch vermengt mit ammoniaklöslichen Vorstufen.

Aus siedendem Nitrobenzol, Anilin oder Chinolin erhält man die Verbindung leicht und in reichlicher Menge in mikrokristalliner Form. Sie schmilzt gegen 380°. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1100 g Sbst.: 0.2927 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.2705 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2328 g Sbst.: 0.1145 g BaSO₄.

$C_{29}H_{13}O_4NS$. Ber. C 73.20, H 2.83, N 3.05, S 6.97.
Gef. » 72.57, » 3.04, » 3.04, » 6.75.

lin. Diphthaloyl-thiodiphenylamin ist wasserfeucht grünblau, erscheint in getrocknetem Zustande blauschwarz, und löst sich in hochsiedenden organischen Mitteln dunkelblau, in Vitriolöl grün. Es gibt eine dunkelrote Küpe, die nur sehr geringe Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser zeigt; die Anfärbung ist nach der Luftoxydation schwach grünblau. Von rauchender Schwefelsäure wird es gegen 200° sulfiert, äußerlich kenntlich am Farbenumschlag von grün in rotbraun. Die Sulfosäure färbt Wolle graugrün.

N-Methyl-thiodiphenylamin-2.7-diphthaloylsäure (Formel IX).
(Mitbearbeitet von Dr. Walter Tritsch.)

1 g *N*-Methyl-thiodiphenylamin, 2.5 g Phthalsäureanhydrid, 4.7 g Aluminiumchlorid werden fein gepulvert mit 15 ccm Schwefelkohlenstoff 7 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt mit Wasser und Salzsäure, kocht das schwarzbraune Harz zur Entfernung der Phthalsäure mehrmals mit Wasser aus, extrahiert den Rückstand mit heißer, verdünnter Natronlauge und fällt das alkalische Filtrat mit Salzsäure. Der gelbe, flockige Niederschlag der *N*-Methyl thiodiphenylamin-diphthaloylsäure ballt sich beim Kochen zu einer leicht filtrierbaren Form zusammen. Ausbeute 0.25 g. Für die Analyse wurde die Säure, welche nur schwer, z. B. aus Cumol krystallisiert, bei 110° getrocknet.

0.1320 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0466 g H_2O . — 0.1985 g Sbst.: 0.0897 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{19}O_6NS$. Ber. C 68.37, H 3.73, S 6.29.
Gef. » 67.81, » 3.96, » 6.21.

Die Säure ist leicht löslich in heißem Eisessig und Essigester und den üblichen hochsiedenden Mitteln. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist olivgrün, in dünner Schicht rotbraun¹⁾ und geht in der Hitze durch rot über in grün. Bei etwa 170° wird die Verbindung dunkel und bei höherer Temperatur zersetzt.

lin. (6.7-)Phthaloyl-*N*-methyl-thiodiphenylamin-2-phthaloylsäure (Formel X).

Man erhitzt 2 g *N*-Methyl-thiodiphenylamin-diphthaloylsäure mit 36 g konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorcalcium-Verschuß 25 Minuten auf $100-105^{\circ}$, gießt die Schmelze in Wasser, filtriert und wäscht aus. Die so erhaltene unreine Phthaloyl-*N*-diphenylamin-phthaloylsäure geht in verdünnter Natronlauge als Natriumsalz in kolloide, opaleszierende Lösung. Aus dieser Lösung durch Kochsalz gefällt oder durch Säuren ausgeschieden und ge-

¹⁾ Vergl. B. 41, 2310, Fußnote 1 [1908].

trocknet, ist sie alkaliumlöslich geworden. Zur Reinigung küßt man sie wiederholt mit Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit bei 70—80° aus und leitet durch die vereinigten dunkelrotbraunen, heißen Filtrate Luft, bis die Küpenfarbe verschwunden ist. Das wieder in kolloider Lösung befindliche Natriumsalz wird durch kurzes Kochen mit wenig Kochsalz als Hydrogel ausgeschieden und auf dem Filter, nachdem es ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Verbindung rein als schwarzviolett Pulver, vollkommen unlöslich in verdünnter Natronlauge, löslich dagegen in Ammoniak. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1086 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.2181 g Sbst.: 5.8 ccm (16°, 749 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.0883 g BaSO₄.

C₂₉H₁₇O₅NS. Ber. C 70.88, H 3.46, N 2.85, S 6.52.
Gef. » 70.32, » 3.66, » 3.09, » 6.28.

lin. Diphthaloyl-*N*-methyl-thiodiphenylamin (lin. *N*-Methylthio-dianthrachinonyl-amin) (Formel XI).

1 g *N*-Methyl-thiodiphenylamin-diphthaloylsäure wird mit 27 g konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorcalcium-Verschluß 2 Stunden auf 102—105° erhitzt. Man gießt in Wasser, wäscht den violetten Niederschlag mit heißem Wasser aus und kocht nicht kondensierte Phthaloylsäure mit verdünntem Ammoniak aus. Ausbeute 0.65 g. Die Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus Anilin gereinigt. Für die Analyse wurde bei 160° getrocknet.

0.1143 g Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 0.0670 g BaSO₄.

C₂₉H₁₅O₄NS. Ber. C 73.57, H 3.17, S 6.77.
Gef. » 73.47, » 3.49, » 6.47.

Die Verbindung ist in gefälltem, feuchtem Zustande violett, getrocknet schwarz. Sie schmilzt gegen 370°. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grün. Mit heißem, alkalischem Natriumhydrosulfit entsteht eine dunkelrote, küpenartige Lösung von sehr geringer Verwandtschaft zur Pflanzenfaser.

A n h a n g.

Versuche mit Thio-β-dinaphthylamin und Vorversuche zur Darstellung von 2.6-Dimethyl-thiodiphenylamin.

Nachdem wir am Thiodiphenylamin und *N*-Methyl-thiodiphenylamin eine Reihe von Erfahrungen gesammelt hatten, wandten wir uns der Untersuchung solcher Thiodiphenylamin-Derivate zu, durch deren Konstitution die Angliederung der Phthaloylreste in angularer Stellung von vornherein gegeben war. Solche Ausgangsmaterialien sind das eingangs erwähnte, noch unbekannt 2.6-Dimethyl-thiodiphenyl-

amin und das Thio- β -dinaphthylamin von Ris¹⁾. Unsere in dieser Richtung liegenden Versuche sind unvollendet geblieben.

1. Thio- β -dinaphthylamin tritt mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei Verwendung von Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Nitrobenzol) nicht oder nur spurenweise in Reaktion. Durch Zusammenbacken ohne Lösungsmittel und langsamer Steigerung der Temperatur bis 145° und sachgemäße Verarbeitung erhält man ein teilweise aus Phthaloylsäuren, teilweise schon aus Thio-dinaphthanthrachinonylamin bestehendes Rohprodukt. Durch Erhitzen dieses letzteren mit Vitriolöl auf 140° werden auch die Phthaloylsäuren in Thio-dinaphthanthrachinonylamin verwandelt.

Dieses läßt sich, nachdem es mit Ammoniak ausgekocht ist, durch Umküpen weiter reinigen. Es ist schwarz, seine alkalische Hydro-sulfatküpe braun und zeigt schwache Verwandtschaft zur Pflanzenfaser.

2. Zur Darstellung des 2.6-Dimethyl-thiodiphenylamins bedurften wir des noch unbekanntes *m, p*-Ditolylamins. Man erhält es im wesentlichen nach den Vorschriften von Merz und Paschkowetzky²⁾ zur Darstellung aromatischer Amine entweder aus *m*-Jodtoluol und *p*-Toluidin oder aus *p*-Jodtoluol und *m*-Toluidin. Der erste Weg führt zu einem reineren Produkte und ist auch im Hinblick auf den anzuwendenden Überschuß an der primären Base wegen der größeren Wohlfeilheit des *p*-Toluidins vorzuziehen.

m, p-Ditolylamin³⁾.

20 g *m*-Jodtoluol, 40 g *p*-Toluidin und 80 g Natronkalk werden im Eisenrohr eines Ullmann-Ofens 5 Stunden auf 335—340° und zum Schluß 1 Stunde auf 370° erhitzt.

Die Reaktionsmasse wird mit siedendem Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zur Entfernung primären Amins mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von einem dunkelflockigen Niederschlag abfiltriert und das beim Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und das sekundäre Amin durch trocknen Chlorwasserstoff (kein Überschuß) als öliges, über Nacht zu farblosen Krystallwürfeln erstarrendes Chlorhydrat gefällt. Ausbeute 9 g.

Das Chlorhydrat ist unlöslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und läßt sich aus Alkohol durch

¹⁾ B. 19, 2241 [1886]. ²⁾ J. pr. [2] 48, 455 [1893].

³⁾ Die Versuche sind Anfang 1907 ausgeführt worden, zu einer Zeit, als die Methode von I. Goldberg (B. 40, 4541 [1907]) zur Phenylierung aromatischer Amine noch nicht bekannt war.

konzentrierte Salzsäure, aus Chloroform durch Äther und Ligroin wieder fällen. Es schmilzt bei 202—203°. Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab:

0.1448 g Sbst.: 0.0893 g Ag Cl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Ber. Cl 15.20. Gef. Cl 15.25.

Zur Darstellung der freien Base schüttelt man das Chlorhydrat mit Ammoniakwasser und Äther, bis alles in Lösung gegangen ist. Die mit Pottasche getrocknete Ätherlösung hinterläßt das *m,p*-Ditolylamin als schwerflüssiges Öl, dessen Siedepunkt oberhalb 300° liegt.

0.1201 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{14}H_{15}N$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.01.

Wird *m,p*-Ditolylamin mit wenig mehr als der für die Bildung von Dimethyl-thiodiphenylamin nötigen Menge Schwefel (2 Atome) erhitzt, so tritt bei 180° Reaktion ein, und bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 230° wird die berechnete Menge Schwefelwasserstoff frei. Die Reinigung des Reaktionsproduktes haben wir noch nicht ausgeführt.

m, m, p-Tritolylamin.

Erhitzt man die im vorigen Abschnitt für die Darstellung des *m,p*-Ditolylamins angegebenen Mengen *m*-Jodtoluol, *p*-Toluidin und Natronkalk 15 Stunden auf 320—330° — beim Öffnen des Rohres macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar — und verarbeitet das Reaktionsprodukt in der angegebenen Weise, so wird das bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf übergehende Öl gegen Ende immer zähflüssiger, so daß es schließlich zum Teil im Kühler hängen bleibt. Über Nacht ist ein Teil des Öles zu einer gelblichen, krystallinischen Masse erstarrt (2 g), die man mechanisch vom öligen Teile trennt. Wird der letztere in angegebener Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die getrocknete Ätherlösung auf salzsaures *m,p*-Ditolylamin verarbeitet und das Filtrat des Chlorhydrates zur Trockne verdampft, so hinterbleibt ein Öl, das über Nacht größtenteils zu denselben Krystallen erstarrt (1.5 g).

Zum Umkrystallisieren des Körpers verfährt man in der Weise, daß man seine heißgesättigte alkoholische Lösung langsam erkalten läßt und die sich zunächst ausscheidenden Öltröpfchen solange durch Zusatz kleiner Mengen Alkohols wieder in Lösung bringt, bis die Ausscheidung — bei fast erfolgter Abkühlung — krystallinisch erfolgt.

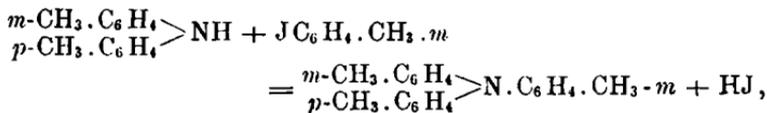
So erhält man ihn in farblosen, kleinen, zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmp. 89—90°.

0.1135 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 9.0 ccm N (16°, 766 mm).

C₂₁H₂₁N. Ber. C 87.81, H 7.32, N 4.88.

Gef. » 87.42, » 7.17, » 5.04.

Wie aus der Analyse und den Eigenschaften der Verbindung, die große Ähnlichkeit mit Triphenylamin zeigt, hervorgeht, liegt ein Tritolyllamin vor. Und da ein solches Produkt nur über die Vorstufe des aus der gleichen Reaktion hervorgehenden *m,p*-Ditolyllamins durch weitere Einwirkung von *m*-Jodtoluol entstanden sein kann:



ist diese tertiäre Base *m,m,p*-Tritolyllamin.

m,m,p-Tritolyllamin ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht bis ziemlich leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln, und wird am besten aus Alkohol und Eisessig kristallisiert. Die Lösung in kaltem Vitriolöl ist hellgrün; beim Erwärmen der Lösung geht die Farbe über blau (60°) in sattes Olivgrün (150°) über. Die Lösung in Eisessig wird durch konzentrierte Salpetersäure hellgrün, beim Erwärmen zuerst gelb, dann rot. Die Base verbindet sich, wie zu erwarten, nicht mit Chlorwasserstoff; ihre ätherische Lösung bleibt beim Einleiten dieses Gases klar und hinterläßt beim Eindunsten die freie Base.

Graz, im April 1911.

168. R. Scholl und Werner Neovius: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen.

IV¹⁾. Versuche mit Carbazol.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Carbazol reagiert mit Phthalsäure und Aluminiumchlorid mit oder ohne Verwendung von Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln schon bei mäßiger Temperaturerhöhung, ähnlich dem Thianthren und Thiodiphenylamin²⁾, unter Bildung einer Carbazol-diphthaloylsäure, der man im Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß in das Carbazol eintretende Substituenten in erster Linie die *para*-Stellungen zum Stick-

¹⁾ 3. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Scholl und Seer, vorangehende Mitteilung.