

Über Aminothiophenolderivate

Von

Jakob Pollak, Eugen Riesz und Zdzislaw Kahane

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Aromatische Verbindungen mit *o*-ständigen Amino- und Mercaptogruppen geben bekanntlich häufig zu Ringschlüssen Veranlassung. Da die bisher bekannten Schwefelfarbstoffe schwefelhaltige, heterozyklische Ringsysteme enthalten, kommen *o*-Aminothiophenole auch als Ausgangsmaterial für die Synthese derartiger Farbstoffe in Betracht.

In vorliegender Arbeit wurde ein einfach darstellbares *o*-Aminothiophenol einer Reihe von Ringschlüssen unterworfen und dann die hierbei gemachten Erfahrungen auf kompliziertere Aminothiophenole übertragen, wobei es allerdings vorläufig nicht gelang, einen wirklichen Schwefelfarbstoff zu fassen.

In dem von *Blanksma*¹ hergestellten 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid wurde nach dem Verfahren von *Brand*², bzw. *Claasz*³ zunächst die Disulfidgruppe mit Natronlauge und Schwefelnatrium zur Mercaptogruppe reduziert, wobei die Nitrogruppe intakt blieb. Ohne diese Verbindung, die auch schon von *Blanksma*⁴ dargestellt worden war, zu isolieren, wurde das gebildete Chlornitrophenylmercaptan in die Chlornitrophenylthioglykolsäure, bzw. in das Dichlordinitrobisthionaphthenindigo übergeführt. Für die Bereitung dieses Thioindigos diente bisher, vom Chlornitroanilin ausgehend, die *Leuckart*sche Reaktion. Die hier angeführte Herstellung der Chlornitrophenylthioglykolsäure dürfte eine billigere und rationellere Bereitung des Farbstoffes ermöglichen.

Bei der Oxydation der erwähnten Thioglykolsäure mit Perhydrol (analog zu den Versuchen, die *Claasz*⁵ bei der entsprechenden chlorfreien Verbindung bereits durchgeführt hat) wurde die Chlornitrophenylsulfoessigsäure erhalten.

Bei der Reduktion der Chlornitrophenylthioglykolsäure mit Zinkstaub und Eisessig entstand über die sich intermediär bildende Chloraminophenylthioglykolsäure das Chlorbenzoketodihydrothiazin von der Formel I, bzw. Ia.

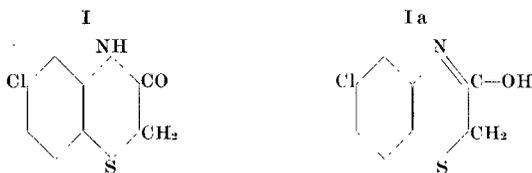
¹ Rec. 20, 131 (1901).

² Ber. 42, 3465 (1909).

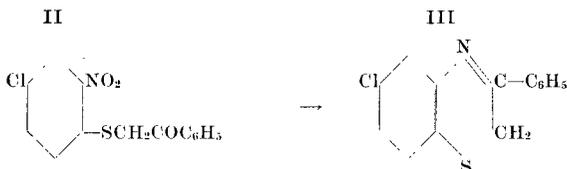
³ Ber. 45, 749 (1912).

⁴ Rec. 20, 400 (1901).

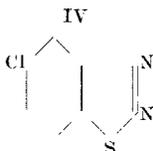
⁵ Ber. 45, 750 (1912).



Einen der Verbindung Ia analog gebauten Körper (III) erhielt bereits Z i n c k e ⁶ von der Verbindung II ausgehend durch Reduktion.

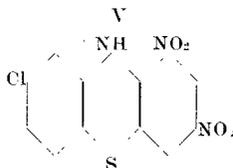


Durch anders geleitete Reduktion des Dichlordinitrodiphenylsulfids konnte das salzsaure Salz des Chloraminothiophenols erhalten werden, das beim Diazotieren in ein Diazosulfid (IV) überging, welches B e i l s t e i n und K u r b a t o w ⁷



auf anderem Wege dargestellt zu haben scheinen, indem sie das Dichlordinitrodiphenylsulfid mit Schwefelammon reduzierten und das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure behandelten. Das entsprechende chlorfreie Diazosulfid wurde bereits von J a c o b s o n ⁸ aus dem *o*-Aminothiophenol dargestellt.

Aus dem Chloraminothiophenolchlorhydrat wurde durch Einwirkung von Pikrylchlorid das Pikrylderivat, bzw. in Anwesenheit von Natriumacetat das Thiazinderivat (V) erhalten (vgl. K e h r m a n n ⁹).



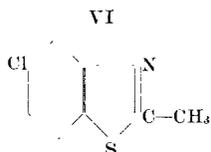
⁶ Ann. 416, 89, 92 (1918).

⁷ Ann. 197, 81 (1879).

⁸ Ann. 277, 218 (1893).

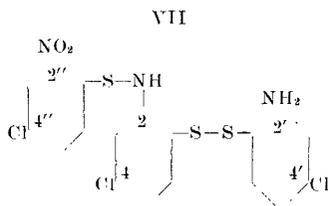
⁹ Ber. 32, 2605 (1899).

Bei der reduzierenden Acetylierung des Dichlordinitrodiphenyldisulfids entstand das 4-Chloräthylaminothiophenol, also ein Thiazolderivat (VI), welches bereits Gebauer und

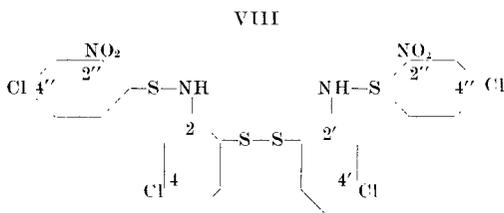


Riesz¹⁰ bei der reduzierenden Acetylierung des Chlornitrophenyloxyschwefelanilids aus einem Spaltstücke erhalten hatten.

Das früher erwähnte Chloraminothiophenol zeigte die auffällige Eigenschaft, sich an der Luft nur sehr langsam zum Disulfide zu oxydieren. In der freien Base reagierte auch weder die Aminogruppe, noch die Mercaptogruppe mit dem beweglichen Halogen des Chlornitrophenylschwefelchlorids. Erst ein durch sehr lange Aufbewahrung größtenteils in das Disulfid übergegangenes Präparat konnte mit Chlornitrophenylschwefelchlorid kondensiert werden, wobei das Chlorhydrat der Base VII entstand, welches bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol die Salzsäure abspaltete und die freie Base lieferte. Diese



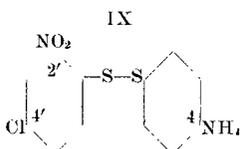
konnte durch nochmalige Umsetzung mit Chlornitrophenylschwefelchlorid in die Verbindung VIII übergeführt werden.



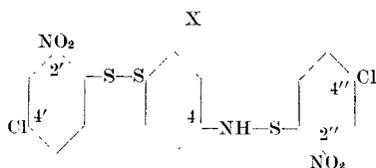
Das Unvermögen des *p*-Chlor-*o*-aminothiophenols, mit Chlornitrophenylschwefelchlorid zu reagieren, ließ vermuten, daß in demselben die Amino-, bzw. die Mercaptogruppe nicht frei vorliegt.

¹⁰ Monatshefte f. Chemie 47, 57 (1926).

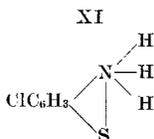
Bei Parallelversuchen mit dem nach der Vorschrift von Zincke¹¹ hergestellten, nicht oxydierten *p*-Aminothiophenol ergab sich nun, daß diese Verbindung mit Chlornitrophenylschwefelchlorid glatt das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes IX lieferte. Auch in diesem Falle



konnte die freie Base durch nochmalige Kondensation mit Chlornitrophenylschwefelchlorid in die zweifach substituierte Verbindung X übergeführt werden.



Im *p*-Aminophenol liegen also im Gegensatz zum *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol sowohl Amino- als auch Mercaptogruppe in normal reaktionsfähiger Form vor. Vielleicht stellt das *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol ein inneres Salz XI dar, analog dem bei der Sulfanilsäure angenommenen. Während bei der Sulfanilsäure



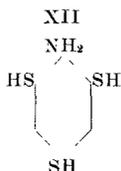
die stark elektronegative Sulfogruppe trotz *p*-Stellung der beiden Substituenten eine derartige Salzbildung bewirkt, im *p*-Aminothiophenol dagegen die schwache Acidität der Mercaptogruppen hiezu nicht mehr ausreicht, scheint beim *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol die *o*-Ständigkeit der beiden Substituenten diese Salzbildung zu ermöglichen.

Die vom Dichlordinitrodiphenyldisulfide ausgehend dargestellten Verbindungen enthalten Thionaphthen-, Thiazol- und Thiazinringe. Um nun auf analogem Wege zu Thiazol, bzw. Schwefelfarbstoffen zu gelangen, wurde das von Lustig und Katscher¹² hergestellte Anilintrisulfochlorid durch Reduk-

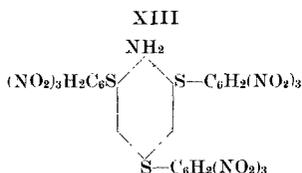
¹¹ Ber. 42, 3366 (1909).

¹² Monatshefte f. Chemie 48, 90 (1927).

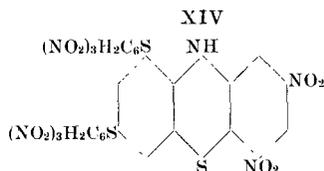
tion in das entsprechende Mercaptan übergeführt und ohne Reindarstellung das sich sehr leicht verändernde Trimercaptanilin XII sofort mit



Pikrylchlorid in das Pikrylderivat XIII übergeführt. Aus diesem wurde durch

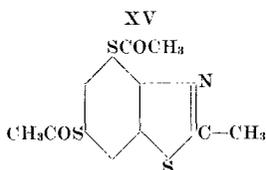


Behandlung mit alkoholischer Lauge das Thiazinderivat XIV erhalten, welches aber, da die beiden noch vorhandenen Mercaptogruppen mit Pikrylresten substituiert waren, noch keinen Schwefelfarbstoff liefern konnte. Versuche, das



freie Dimercaptodinitrothiazin zu fassen, um es dann in den gewünschten Schwefelfarbstoff zu überführen, blieben vorläufig erfolglos. Auf Grund der Arbeiten von Kehrmann^{12a} wäre es möglich, daß in dem Thiazin die beiden NO₂-Gruppen sich nicht in *m, m*-Stellung, sondern in *o, p*-Stellung zum Imino-reste befinden.

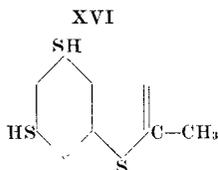
Bei der reduzierenden Acetylierung gab das Anilintrisulfochlorid ein Thiazolderivat (XV), das Di-(acetylmercapto)-äthylenyl-



aminothiophenol, welches durch Verseifung in ein Dimercaptobenzthiazol (XVI) überging, das nur in Form des Chlorhydrats des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Oxydationsproduktes

^{12a} Ber. 44, 3011 (1911), 46, 3014 (1913).

gefaßt werden konnte. Durch Zersetzung mit Natriumacetat und Wasserdampfdestillation wurden allerdings geringe Mengen eines freien Mercaptans übergetrieben.



Sowohl dieses Mercaptan als auch das entsprechende Disulfid waren nur ganz schwach gelblich gefärbt und stellten noch keinen Farbstoff dar. Für die Bildung eines Farbstoffes nach Art der Primuline dürfte eben das Vorliegen eines zweiten, an den Methinkohlenstoff des Thiazolringes gebundenen Benzolringes, bzw. einer Kette von Ringen erforderlich sein.

Zusammenfassend möge nur noch erwähnt werden, daß die ausgeführten Versuche, wenn sie auch keinen Erfolg in bezug auf die Schwefelfarbstoffsynthese hatten, doch nicht unwesentliches Material für weitere in dieser Richtung geplante Synthesen darstellen.

Versuchsteil.

1. Derivate des 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfids.

In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 30 g Dichlordinitrodiphenyldisulfid in 100 cm^3 Alkohol wurde in Anlehnung an die Versuche von Claas¹³ in kleinen Anteilen eine konzentrierte wässrige Lösung von 12 g kristallisiertem Schwefelnatrium und 6 g Natriumhydroxyd eingetragen. Nachdem alles Disulfid mit rotbrauner Farbe in Lösung gegangen war, wurde mit zirka einem halben Liter heißem Wasser versetzt und nach gutem Umschütteln und Abkühlen filtriert. Das klare, das Natriumsalz des Chlornitrophenylmercaptans enthaltende Filtrat wurde mit einer genau neutralisierten Lösung von 20 g Monochloressigsäure in zirka 100 cm^3 Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, schied sich die Thioglykolsäure in hellgelben Flocken aus, die behufs Reinigung zunächst in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurden. Die in Äther und Alkohol leicht, in Benzin schwer lösliche Substanz zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen konstanten F. P. 209—210°. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_8H_6O_4NClS$ einer 4-Chlor-2-nitrophenylthioglykolsäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹³ Ber. 45, 749 (1912).

0·2357 g	Substanz:	0·3321 g CO ₂ ,	0·0580 g H ₂ O.
0·2564 g	..	0·3626 g CO ₂ ,	0·0612 g H ₂ O.
0·1768 g	..	8·5 cm ³ N (17°, 749 mm).	
0·1895 g	..	9·0 cm ³ N (18°, 750 mm).	
0·1563 g	..	0·0919 g AgCl,	0·1503 g BaSO ₄ .
0·1467 g	..	0·0852 g AgCl,	0·1401 g BaSO ₄ .

Ber. für C₈H₆O₆NCIS: C 38·77; H 2·44; N 5·66; Cl 14·32; S 12·95.

Gef.: C 38·43, 38·37; H 2·75, 2·67; N 5·53, 5·50; Cl 14·55, 14·37; S 13·21, 13·12.

Zur Darstellung des Dichlordinitrobisthionaphthenindigos wurde analog zu dem D. R. P. Nr. 248.264¹⁴ 1 g kristallisierte Chlornitrophenylthioglykolsäure in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf zirka 100° so lange erwärmt, bis sich die grünblaue Nuance der Lösung nicht mehr vertiefte, was nach ungefähr 3½ Stunden der Fall war. Die erkaltete Lösung wurde vorteilhaft auf Eis ausgegossen, wobei sich ein dunkelgefärbter, schwer filtrierbarer feiner Niederschlag abschied, der nach dem Filtrieren mit verdünnter Lauge, heißem Wasser und schließlich mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Der auf diese Weise erhaltene, blaugrün gefärbte Farbstoff ist offenbar mit dem im D. R. P. Nr. 241.910¹⁵ angeführten 5,5'-Dichlor-7,7'-dinitrobisthionaphthenindigo identisch.

Wird eine heiße Eisessiglösung von 10 g Chlornitrophenylthioglykolsäure (zirka 20 cm³) mit 10 cm³ Perhydrol versetzt, so geht die Färbung von anfänglich Dunkelrot allmählich in Schwachgelb über. Nach dem Versetzen mit zirka 100 cm³ konzentrierter Kochsalzlösung wurde erkalten gelassen, worauf nach einigen Tagen die Sulfoessigsäure in laugen, weißen, öligverunreinigten Nadeln auskristallisierte, die zur Reinigung zunächst in einigen Kubikzentimetern verdünnter Sodalösung gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt und dann mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurden, worauf sie den konstanten F. P. von 158° zeigten. Die weißen Nadeln sind in Alkohol, Eisessig und in heißem Wasser leicht löslich, unlöslich in Benzol, Benzin und Äther. Die Analyse der im Vakuum über Chlorealcium bis zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C₈H₆O₆NCIS einer 4-Chlor-2-nitrophenylsulfoessigsäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1874 g	Substanz:	0·2349 g CO ₂ ,	0·0404 g H ₂ O.
0·2348 g	..	0·2960 g CO ₂ ,	0·0521 g H ₂ O.
0·1954 g	..	8·5 cm ³ N (17°, 749 mm).	
0·1425 g	..	0·0725 g AgCl,	0·1207 g BaSO ₄ .
0·1617 g	..	0·0811 g AgCl,	0·1374 g BaSO ₄ .

Ber. für C₈H₆O₆NCIS: C 34·34; H 2·16; N 5·01; Cl 12·63; S 11·47.

Gef.: C 34·19, 34·33; H 2·41, 2·43; N 5·05; Cl 12·59, 12·41; S 11·63, 11·67.

Beim Versetzen der siedenden Lösung von 10 g Chlornitrophenylthioglykolsäure in zirka 60 cm³ Eisessig mit Zinkstaub

¹⁴ Friedländer, X, 501.

¹⁵ Friedländer, X, 502.

in kleinen Anteilen wird die anfangs dunkelrote Flüssigkeit schließlich hellgelb. Sie wurde heiß filtriert, der zurückbleibende Zinkstaub mit Eisessig ausgezogen und die vereinigten essigsauren Filtrate mit viel Wasser verdünnt. Hierbei fiel ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei schließlich hellgelbe Nadeln vom konstanten F. P. von 204° erhalten wurden, die in Alkohol, Eisessig und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich sind und auch mit konzentrierter Salzsäure und Kalilauge in Lösung gehen. Die über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel C_6H_6ONClS eines 6-Chlorbenzoketodihydro-1,4-thiazins (I.) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.2578 g	Substanz:	0.4565 g CO_2 ,	0.0771 g H_2O .
0.2438 g	„	0.4320 g CO_2 ,	0.0682 g H_2O .
0.1740 g	„	10.5 cm^3 N (18°, 748 mm).	
0.1569 g	„	9.5 cm^3 N (18°, 748 mm).	
0.1317 g	„	0.0948 g AgCl,	0.1517 g $BaSO_4$.
0.1405 g	„	0.0995 g AgCl,	0.1626 g $BaSO_4$.

Ber. für C_6H_6ONClS : C 48.09; H 3.03; N 7.02; Cl 17.77; S 16.07.

Gef.: C 48.29, 48.33; H 3.35, 3.13; N 6.97, 6.99; Cl 17.81, 17.52; S 15.82, 15.89.

Wird die siedende Lösung von 25 g Dichlordinitrodiphenylsulfid in 200 cm^3 Eisessig in kleinen Anteilen mit 35 g Zinkstaub versetzt, so färbt sich die anfangs rotbraune Lösung immer heller, worauf sich dann ein lichtgefärbter Niederschlag abscheidet. Nach zirka $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden wurde heiß filtriert und der aus Zinkmercaptid und überschüssigem Zinkstaub bestehende Niederschlag aus konzentrierter Salzsäure mehrmals umkristallisiert, wobei eine in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln kristallisierende zinkfreie Substanz erhalten wurde, die den konstanten F. P. 207° zeigte, in Alkohol leicht, in Äther schwer und in Benzin unlöslich war. Eine in Alkohol gelöste Probe gab mit Kupferacetat einen dunkelblaugrünen, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Mit Kalilauge entsteht die freie Base in Form eines dunkelgelben Öles. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_7NCl_2S$ eines Chlorhydrats des 4-Chlor-2-aminomercaptobenzols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1994 g	Substanz:	0.2670 g CO_2 ,	0.0674 g H_2O .
0.1745 g	„	0.2341 g CO_2 ,	0.0533 g H_2O .
0.1540 g	„	9.5 cm^3 N (17°, 749 mm).	
0.1617 g	„	10.0 cm^3 N (17°, 749 mm).	
0.1055 g	„	0.1547 g AgCl,	0.1260 g $BaSO_4$.
0.1213 g	„	0.1780 g AgCl,	0.1456 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_7NCl_2S$: C 36.72; H 3.60; N 7.14; Cl 36.17; S 16.36.

Gef.: C 36.52, 36.59; H 3.78, 3.42; N 7.16, 7.17; Cl 36.27, 36.30; S 16.40, 16.49.

Wird eine warm bereitete, abgekühlte, mit Wasser verdünnte Lösung von 5 g kristallisiertem salzsaurem Chloraminomercaptobenzol in konzentrierter Salzsäure bei Eiskühlung mit Natriumnitritlösung bis zum Eintreten der Blaufärbung eines Jodkaliumstärkepapiers versetzt, so fiel ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der mit Wasserdampf übergetrieben und als ganz schwach gelb gefärbter, kristallisierter Körper in der Vorlage aufgefangen werden konnte. Aus Ligroin wurden nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels lange Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten F. P. 107° zeigten. Die Verbindung war sehr leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Benzin und in Petroläther. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten, gewichtskonstanten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_5N_2ClS$ eines 5-Chlorphenyldiazosulfids (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1972 g Substanz:	0·3062 g CO_2 ,	0·0351 g H_2O .
0·1856 g ..	0·2891 g CO_2 ,	0·0332 g H_2O .
0·1478 g ..	20·5 cm^3 N (17°, 751 mm).	
0·1688 g ..	23·5 cm^3 N (17°, 751 mm).	
0·1203 g ..	0·0999 g AgCl,	0·1636 g $BaSO_4$.
0·1154 g ..	0·0962 g AgCl,	0·1374 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_5N_2ClS$: C 42·21; H 1·77; N 16·42; Cl 20·79; S 18 80.

Gef.: C 42·35, 42·48; H 1·99, 2·02; N 16·13, 16·19; Cl 20·54, 20·62; S 18·68, 18·73.

Eine Verbindung von offenbar der gleichen Konstitution, jedoch mit dem F. P. 103°, erhielten Beilstein und Kurbatow¹⁶ bei der Reduktion des Dichlordinitrodiphenyldisulfids mit Schwefelammon und nachfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure.

Eine ätherische Lösung des Chloraminothiophenols, das in diesem Falle vorteilhaft durch Reduktion des Dichlordinitrodiphenyldisulfids mit Zink und Schwefelsäure dargestellt werden konnte, wurde nach starkem Einengen mit etwa 100 cm^3 Alkohol versetzt und der restliche Äther abdestilliert. In diese Lösung wurden für je 5 g des ursprünglich angewandten Dichlordinitrodiphenyldisulfids 7 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung eingetragen und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich hierbei dunkler und nach kurzer Zeit begann sich das Pikrylderivat in schönen gelben Kristallen abzuscheiden, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Die über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz, welche sich beim Erhitzen — eventuell unter Verpuffen — zersetzt, ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_7O_2N_3ClS$ eines Pikrylderivats des 4-Chlor-2-aminomercaptobenzols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹⁶ Ann. 197, 82 (1879).

0.1782 g	Substanz:	0.2516 g	CO ₂ ,	0.0336 g	H ₂ O.
0.1679 g	..	0.2383 g	CO ₂ ,	0.0299 g	H ₂ O.
0.1123 g	..	14.5 cm ³	N (17°, 750 mm).		
0.0998 g	..	13.0 cm ³	N (17°, 750 mm).		
0.1293 g	..	0.0493 g	AgCl,	0.0820 g	BaSO ₄ .

Ber. für C₁₂H₇O₄N₃ClS: C 38.85; H 1.90; N 15.12; Cl 9.57; S 8.65.

Gef.: C 38.51, 33.71; H 2.11, 1.99; N 15.00, 15.13; Cl 9.43; S 8.71.

Wurden 3 g des salzsauren Chloraminothiophenols in 100 cm³ Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Pikrylchlorid versetzt und sofort nach dem Zusammengießen der alkoholischen Lösungen noch eine konzentrierte wässrige Lösung von 10 g Natriumacetat hinzugefügt, so färbte sich die Lösung dunkelrot. Der nach einstündigem Kochen erhaltene Niederschlag lieferte nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig kleine, dunkelrote Nadeln, die sich beim Erhitzen über 280° unter Verkohlung zersetzten. Die über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₆O₄N₃ClS eines 2, 4-Dinitro-6-chlorphenthiazins (V) berechneten, gut übereinstimmten.

0.1874 g	Substanz:	0.3045 g	CO ₂ ,	0.0358 g	H ₂ O.
0.1915 g	..	0.3112 g	CO ₂ ,	0.0361 g	H ₂ O.
0.1234 g	..	0.0540 g	AgCl,	0.0876 g	BaSO ₄ .
0.1310 g	..	0.0578 g	AgCl,	0.0925 g	BaSO ₄ .

Ber. für C₁₂H₆O₄N₃ClS: C 44.50; H 1.87; Cl 10.96; S 9.91.

Gef.: C 44.31, 44.32; H 2.14, 2.11; Cl 10.82, 10.91; S 9.75, 9.70.

Eine Lösung von 5 g Dichlordinitrodiphenyldisulfid in 160 cm³ Eisessig wurde nach dem Versetzen mit 40 g Essigsäureanhydrid, 22 g Zinkstaub und 30 g geschmolzenem Natriumacetat anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, hierauf jedoch stärker etwa 2½ Stunden erwärmt. Die Lösung wurde heiß von überschüssigem Zinkstaub und ungelöstem Natriumacetat abfiltriert, der Rückstand noch einigemal mit heißem Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit viel Wasser verdünnt, worauf sich nach längerem Stehen ein weißer Niederschlag abschied, der sowohl durch Umkristallisieren aus Benzin als auch durch Übertreiben mit Wasserdampf gereinigt werden konnte. Die aus Benzin umkristallisierte Substanz zeigte den F. P. 78° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt als mit dem bei der reduzierenden Acetylierung des Chlornitrophenyl-oxy-schwefelanilids gewonnenen 4-Chloräthénylaminothiophenol¹⁷ (VI) identisch.

3 g salzsaures Dichlordiaminodiphenyldisulfid wurden in einer Lösung von 3 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser suspendiert und 10 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die freie Base in Form eines braunen Öles abschied. Zu der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung des Dichlordiamino-

¹⁷ Monatshefte f. Chemie 47, 57 (1926).

diphenyldisulfids wurde eine ätherische Lösung von 1.5 g Chlornitrophenylschwefelchlorid zufließen gelassen, wobei schon in der Kälte in reichlichen Mengen ein hellgrüner Niederschlag ausfiel, der nach einstündigem Kochen abfiltriert wurde. Der bei 182° schmelzende, ein salzsaures Salz vorstellende Körper spaltet bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Salzsäure ab und geht in die freie Base über. Die intensiv grün gefärbten kleinen Nadelchen vom konstanten F. P. 164–165° sind in Äther, Benzol und Alkohol leicht, in Benzin schwer löslich. Eine Probe der Substanz wurde zum Nachweis der Aminogruppe diazotiert und gab, mit β -Naphthol gekuppelt, einen roten Farbstoff. Bei der Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, welche mit den für die Formel $C_{18}H_{12}O_2N_3Cl_3S_3$ eines (4'-Chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-2, 2'-diamino-4, 4'-dichlordiphenyldisulfids (VII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1567 g	Substanz:	0.2450 g	CO ₂ ,	0.0379 g	H ₂ O.
0.1678 g	„	0.2621 g	CO ₂ ,	0.0385 g	H ₂ O.
0.1596 g	„	11.5 cm ³	N (17°, 752 mm)		
0.1514 g	„	0.1266 g	AgCl,	0.2051 g	BaSO ₄
0.1234 g	„	0.1042 g	AgCl,	0.1708 g	BaSO ₄
0.1221 g	„			0.1633 g	BaSO ₄

Ber.: für $C_{18}H_{12}O_2N_3Cl_3S_3$: C 42.80; H 2.40; N 8.33; Cl 21.08; S 19.06.

Gef.: C 42.64, 42.60; H 2.71, 2.57; N 8.39; Cl 20.69, 20.89; S 18.61, 19.01, 19.04.

1 g der Base (VII) wurde in Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 0.3 g Chlornitrophenylschwefelchlorid zusammengegossen. Nach fünfständigem Kochen am Wasserbade wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand längere Zeit mit Benzin ausgezogen, aus welchem sich dann beim Erkalten kleine, gelbe Kügelchen abschieden, die in der Kälte in Benzol und Äther leicht, in Benzin schwer löslich sind, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin schließlich den konstanten F. P. 159° zeigen und nicht diazotierbar sind. Die im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_{22}H_{14}O_4N_4Cl_4S_4$ eines symmetrischen Di-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-2, 2'-diamino-4, 4'-dichlordiphenylsulfids (VIII) berechneten gut übereinstimmten.

0.1102 g	Substanz:	0.1677 g	CO ₂ ,	0.0179 g	H ₂ O.
0.1018 g	„	0.1542 g	CO ₂ ,	0.0154 g	H ₂ O.
0.0856 g	„	0.0698 g	AgCl,	0.1131 g	BaSO ₄ .

Ber. für $C_{22}H_{14}O_4N_4Cl_4S_4$: C 41.60; H 2.04; Cl 20.49; S 18.53.

Gef.: C 41.50, 41.31; H 1.82, 1.69; Cl 20.17; S 18.15.

Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf Chloraminothiophenol, durchgeführt unter Anwendung ver-

schiedener organischer Lösungsmittel, konnte der Eintritt einer Reaktion nicht festgestellt werden.

2. Derivate des 4-Aminomercaptobenzols.

Das *p*-Aminothiophenol wurde nach einer von der Vorschrift von Zincke und P. Jörg¹⁸ nur wenig abweichenden Methode über das Acetanilidsulfochlorid¹⁹ hergestellt. Eine aus 5 g salzsaurem *p*-Aminothiophenol bereitete ätherische Lösung der freien Base wurde mit einer ätherischen Lösung von 7 g Chlornitrophenylschwefelchlorid versetzt, wobei sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag abschied, der nach einstündigem Erhitzen zum Sieden abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert den konstanten F. P. von 205° zeigte. Die gelben Nadeln sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, noch schwerer in Äther und beinahe unlöslich in Benzin und Petroläther. Mit Silbernitrat konnten Chlorionen nachgewiesen werden. Bei der Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel



eines salzsauren 4'-Chlor-2'-nitro-4-aminodiphenyldisulfids (IX) berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1764 g Substanz:	0·2678 g CO ₂ ,	0·0495 g H ₂ O.
0·1642 g ..	0·2490 g CO ₂ ,	0·0471 g H ₂ O.
0·1415 g ..	10·0 cm ³ N (17°, 750 mm).	
0·1617 g ..	11·5 cm ³ N (17°, 750 mm).	
0·0983 g ..	0·0808 g AgCl,	0·1306 g BaSO ₄ .
0·1123 g ..	0·0918 g AgCl,	0·1487 g BaSO ₄ .

Ber. für C₁₂H₁₀O₂N₂Cl₂S₂: C 41·24; H 2·89; N 8·02; Cl 20·31; S 18·36.

Gef.: C 41·40, 41·36; H 3·14, 3·21; N 8·21, 8·26; Cl 20·33, 20·22; S 18·23, 18·19.

Zur Gewinnung der freien Base wurde eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Natriumacetat im Überschusse versetzt, zum Sieden erhitzt und nach Verdünnen mit Wasser und Erkalten ausgeäthert. Aus der ätherischen, über Chlorcalcium getrockneten Lösung kristallisierte bei starkem Einengen die Base in dunkelgelben, ölig verunreinigten Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt den konstanten F. P. 130—131° zeigten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Benzin und beinahe unlöslich in Petroläther. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel

¹⁸ Ber. 42, 3566 (1909).

¹⁹ Stewart, Journ. Chem. Soc. 121, 2555 (1922), C. 1923, I, 517.

$C_{12}H_9O_2N_2ClS_2$ eines 4'-Chlor-2'-nitro-4-aminodiphenyldisulfids (IX) berechneten übereinstimmen.

0·1678 g Substanz: 0·2842 g CO_2 , 0·0468 g H_2O .
 0·1724 g „ 0·2921 g CO_2 , 0·0476 g H_2O .
 0·1415 g „ 0·0640 g $AgCl$, 0·2123 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_9O_2N_2ClS_2$: C 46·05; H 2·90; Cl 11·34; S 20·51.
 Gef.: C 46·19, 46·21; H 3·12, 3·09; Cl 11·19; S 20·61.

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 1 g der eben angeführten Base mit einer ätherischen Lösung von 0·4 g Chlornitrophenylschwefelchlorid schied sich sogleich ein Niederschlag von salzsaurem Chlornitroaminodiphenyldisulfid (F. P. 205°) ab. Nach einstündigem Kochen wurde dieser abfiltriert, das Filtrat vollkommen eindunsten gelassen und der verbleibende Rückstand mit Benzin längere Zeit ausgezogen; beim Erkalten der Benzinlösung schieden sich kleine, gelb gefärbte Kügelchen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin den konstanten F. P. von 187° zeigten. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester und Alkohol, schwer in Benzin und beinahe unlöslich in Petroläther. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche auf die Formel $C_{18}H_{11}O_4N_3Cl_2S_3$ eines 4''-Chlor-2''-nitrobenzolsulfenyl-4-amino-4'-chlor-2'-nitro-diphenyl-disulfids hinweisen. (X.)

0·1107 g Substanz: 0·1734 g CO_2 , 0·0251 g H_2O .
 0·0957 g „ 0·0567 g $AgCl$, 0·1317 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{11}O_4N_3Cl_2S_3$: C 43·18; H 2·22; Cl 14·18; S 19·23.
 Gef.: C 42·72; H 2·54; Cl 14·66; S 18·90.

3. Trimercaptoanilin und dessen Derivate.

10 g Anilintrisulfochlorid, welches nach der Methode von Lustig und Katscher²⁰ hergestellt worden war, wurden in einem geräumigen Kolben mit 80 cm^3 Aceton übergossen, mit 30 g Zinkstaub versetzt und hierauf 40 cm^3 konzentrierte Salzsäure partienweise hinzugefügt, so daß sich der Kolbeninhalt stark erwärmte. Wenn das Reaktionsgemisch überzuschäumen drohte, wurde kurze Zeit mit Wasser gekühlt. Nachdem alle Salzsäure zugesetzt worden war, färbte sich der Kolbeninhalt allmählich grünlichgelb und die Reaktion wurde durch kurzes Aufkochen auf dem Wasserbade vollendet. Im Augenblicke, in dem die Lösung im Kolben sich zu trüben begann oder gar ein gelber Niederschlag ausfiel, mußte sofort filtriert werden, da sich sonst große, die Ausbeute an Mercaptan stark beeinträchtigende Mengen Polysulfid bildeten, was auch bei zu langsamem Hinzufügen von Salzsäure der Fall war. Das salzsaure, das

²⁰ Monatshefte f. Chemie 48, 90 (1927).

Mercaptan in Lösung enthaltende Filtrat wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei eine milchige Trübung entstand, und hierauf-geäthert. Beim Abdampfen des Äthers konnte das Trimer-*captoanilin* infolge seiner überaus leichten Oxydierbarkeit nicht rein isoliert, dagegen in das Blei-, bzw. Kupfersalz übergeführt werden.

Die ätherische Lösung des Trimer*captoanilins* (XII) wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit zirka 100 cm^3 Alkohol versetzt, der restliche Äther abdestilliert, 20 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung hinzugefügt und auf dem Wasserbade eine Stunde lang schwach erwärmt. Die Lösung färbte sich anfangs dunkelrot und nach einiger Zeit fiel ein rotgelber Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen heißen Wassers abfiltriert und mit Alkohol und siedendem Wasser gut gewaschen wurde. Das Produkt wurde in einem Soxhlet mit Alkohol extrahiert, wobei es sich als gelbes, amorphes Pulver abschied, das in Aceton leicht, in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich ist und beim Erhitzen verpufft. Bei der Analyse der aus Alkohol wiederholt umgelösten, im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel $C_{24}H_{10}O_{18}N_9S_3$ eines Tri-(pikrylmercapto-)anilins berechneten, in guter Übereinstimmung standen (XIII).

0·1874 g Substanz:	0·2419 g CO_2 ,	0·0219 g H_2O .
0·1742 g ..	0·2243 g CO_2 ,	0·0201 g H_2O .
0·0945 g ..	14 cm^3 N (18°, 749 mm).	
0·1234 g ..	0·1029 g $BaSO_4$.	
0·1182 g ..	0·0993 g $BaSO_4$.	

Ber. für $C_{24}H_{10}O_{18}N_9S_3$: C 35·02; H 1·23; N 17·03; S 11·70.

Gef.: C 35·20, 35·12; H 1·31, 1·29; N 17·13; S 11·45, 11·51.

Beim Versetzen einer Suspension von 5 g Pikrylderivat in 25 cm^3 Alkohol mit 0·7 g Ätzkali trat Violettfärbung des Reaktionsgemisches ein und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich beim Abkühlen ein dunkelroter, amorpher Niederschlag ab, der nach Hinzufügen von 25 cm^3 Wasser abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das getrocknete Produkt in Nitrobenzol gelöst und mit Petroläther mehrmals umgefällt. Die Substanz stellte ein rotbraunes Pulver dar, das in heißem Nitrobenzol löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und keine Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes zeigte. Die Analyse der über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die auf die Formel $C_{24}H_9O_{16}N_9S_3$ eines in den Mercaptogruppen durch Pikrylreste substituierten Thiazinderivats des Trimer*captoanilins* (XIV) hinwiesen.

0·1103 g Substanz:	0·1481 g CO_2 ,	0·0160 g H_2O .
0·0965 g ..	13 cm^3 N (16°, 752 mm).	

Ber. für $C_{24}H_9O_{16}N_9S_3$: C 37·14; H 1·17; N 16·26.

Gef.: C 36·62; H 1·62; N 15·74.

5 g Anilintrisulfochlorid wurden mit 150 cm^3 Eisessig, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g geschmolzenem Natriumacetat und 30 g Zinkstaub versetzt, das Reaktionsgemisch anfangs mit ganz kleiner Flamme, dann allmählich stärker erwärmt und nach einer Reaktionsdauer von 3—4 Stunden heiß filtriert, der Rückstand einigemal mit kleinen Mengen Eisessig ausgezogen und die Filtrate vereinigt. Die essigsäure Lösung wurde mit Wasser reichlich verdünnt, wobei sie sich zunächst milchig trübte und nach einiger Zeit das Reaktionsprodukt in weißen Flocken abschied. Das getrocknete Produkt wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung stark eingeeengt, mit Petroläther versetzt und im Vakuumexsiccator abgedampft. Durch den Zusatz von Petroläther konnte die sich aus Äther allein ölig abscheidende Verbindung in festem Zustande erhalten werden. Sie ist in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin zeigte sie den konstanten F. P. 127°. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_{11}O_2NS_3$ eines 3, 5-Di-(acetylmercapto)-äthenylaminothiophenols (XV) berechneten in Übereinstimmung standen.

5·243 mg Substanz: 9·318 mg CO_2 , 1·930 mg H_2O .

5·512 mg „ 9·801 mg CO_2 , 1·902 mg H_2O .

Ber. für $C_{12}H_{11}O_2NS_3$: C 48·43; H 3·73.

Gef.: C 48·47, 48·49; H 4·12, 3·83.

Der in Äther unlösliche, teilweise anorganische Teil des bei der reduzierenden Acetylierung erhaltenen Produktes, wahrscheinlich ein teilweise acetyliertes Zinkmercaptid, ging bei mehrmaligem Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure in eine Verbindung vom konstanten F. P. 180—181° über, die auch aus dem Di-(acetylmercapto)-äthenylaminothiophenol durch Kochen mit gleichen Volumteilen Alkohol und konzentrierter Salzsäure gewonnen wurde. Die Analyse des im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten, Salzsäure gebunden enthaltenden Körpers ergab Werte, die mit den für die Formel $C_8H_6NCIS_3$ eines Chlorhydrats des Disulfids des 3, 5-Dimercaptoäthenylaminothiophenols (XVI) berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1234 g Substanz: 0·1745 g CO_2 , 0·0232 g H_2O .

0·1415 g „ 0·2007 g CO_2 , 0·0329 g H_2O .

0·1763 g „ 8·5 cm^3 N (17°, 749 mm).

0·1113 g „ 0·0649 g AgCl, 0·3138 g $BaSO_4$.

0·1245 g „ 0·0730 g AgCl, 0·3514 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_6NCIS_3$: C 38·75; H 2·44; N 5·65; Cl 14·31; S 38·84.

Gef.: C 38·57, 38·68; H 2·56, 2·60; N 5·59; Cl 14·42, 14·50; S 38·72, 38·76.

Durch Versetzen des beim Verseifen erhaltenen Rohproduktes mit Natriumacetatlösung konnten geringe Mengen eines

Mercaptans erhalten werden, welches mit Wasserdampf übergetrieben und in der Vorlage durch Bildung des Blei- und Kupfersalzes nachgewiesen werden konnte. Sowohl das Mercaptan als auch das aus ihm durch Oxydation gewonnene Disulfid sind schwachgelb gefärbte Körper ohne Farbstoffcharakter.

Diese Arbeit bildet den ersten Teil einer Untersuchung, die mit Hilfe einer aus der Van't-Hoff-Stiftung erhaltenen Zuweisung ausgeführt wurde, und sei es gestattet, für die Bewilligung derselben auch an dieser Stelle bestens zu danken.
