

## Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane;

von

Rudolf Leuckart.<sup>1)</sup>

### Einleitung.

Von den bisher bekannt gewordenen Reactionen, welche zur Darstellung der Thiophenole dienen, ist die Mehrzahl entweder nur wenig glatt ausführbar, oder einer allgemeinen Anwendung nicht fähig; häufig sind auch die Verbindungen, von denen man ausgehen muss, so wenig leicht zugänglich, dass hierdurch schon die Darstellung der Thiophenole wesentlich erschwert wird.

Das erstere gilt insonderheit von denjenigen Reactionen, bei denen eine unmittelbare Einführung von Schwefel in den Benzolkern bewirkt wird. So erhielten Friedel und Crafts<sup>2)</sup> beim Erhitzen von Benzol mit Schwefel und Aluminiumchlorid auf 75<sup>o</sup>—80<sup>o</sup> Thiophenol in geringer Menge, neben Phenylsulfid. Ferner bildet sich nach E. B. Schmidt<sup>3)</sup> beim Eintragen von Zinkstaub in ein heisses Gemisch von Schwefelchlorür und Benzol neben andern nicht weiter untersuchten schwefelhaltigen Körpern Phenylmercaptan, Benzylsulfid und Phenyldisulfid, gleichfalls in nur geringer Menge; und ebenso beobachteten Friedel und Crafts<sup>4)</sup> die Entstehung kleiner

<sup>1)</sup> Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen waren von dem leider so früh dahingeschiedenen Privatdocenten Dr. Rudolf Leuckart zu Göttingen noch kurz vor seinem Tode (24. Juli 1889) für eine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift bestimmt. Da es dem Dahingeschiedenen nicht mehr vergönnt war, die Veröffentlichung selbst zu bewirken, so hat der Unterzeichnete es unternommen, an der Hand der hinterlassenen Aufzeichnungen, sowie der von den Mitarbeitern R. Leuckart's verfassten Dissertationen (siehe unten), eine Zusammenstellung der in experimenteller Hinsicht noch von dem Verstorbenen selbst abgeschlossenen Arbeiten zu geben.

Göttingen, im Januar 1890.

K. Buchka.

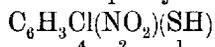
<sup>2)</sup> Bull. 31, 464; vergl. auch Ber. 12, 289.

<sup>3)</sup> Ber. 11, 1173.

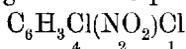
<sup>4)</sup> Ann. Chim. [6] 1, 530.

Mengen von Phenylmercaptan bei der Einwirkung von Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Benzol.

Nicht viel glatter verlaufen diejenigen Reactionen, bei denen Substitutionsderivate des Benzols durch wechselseitigen Austausch mit einer schwefelhaltigen Verbindung in Thiophenole übergeführt werden. Bei der von Kekulé<sup>1)</sup> untersuchten Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenole wird die Ausbeute an Thiophenolen beeinträchtigt durch die gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten: von aromatischen Sulfiden und Kohlenwasserstoffen; und die von Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> beobachtete Bildung des Chlornitrophenylmercaptans



beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Nitro-p-Dichlorbenzols



ist einer Verallgemeinerung nicht fähig, sondern nach den Untersuchungen der genannten Forscher nur da anwendbar, wo bei trisubstituirten Chlornitrobenzolen von unsymmetrischer Lagerung entweder eine Nitrogruppe und ein Chloratom, oder zwei Nitrogruppen in der Orthostellung zu einander sich befinden.

Bessere Ausbeuten erhält man dagegen, wenn man die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe als Ausgangsprodukte für die Gewinnung der Thiophenole benutzt. Zwar bilden sich bei der trocknen Destillation der benzolsulfonsauren Salze nach den Untersuchungen von Stenhouse<sup>3)</sup> und von Kekulé<sup>4)</sup> nur geringe Mengen von Phenylmercaptan neben verschiedenen anderen Verbindungen; und die von Stadler<sup>5)</sup> mitgetheilte Reaction: Destillation von benzolsulfonsaurem Natron mit Kaliumsulfhydrat eignet sich nur zur Darstellung des Phenylmercaptans in kleinem Maasstabe.

Aber leichter und reichlicher erhält man die Thiophenole,

<sup>1)</sup> Z. Ch. 1867, 193.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 197, 75 ff.; vergl. übrigens auch Willgerodt, Ber. 18, 331.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 140, 284 u. 149, 247.

<sup>4)</sup> Z. Chem. 1867, S. 193.

<sup>5)</sup> Ber. 17, 2080.

wenn man die Sulfonsäuren zunächst durch Behandeln mit Chlorphosphor in die Sulfonsäurechloride überführt, und diese entweder nach Vogt<sup>1)</sup> durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure zu Thiophenolen reducirt; oder nach Otto<sup>2)</sup> die Sulfonsäurechloride durch Behandeln mit Zinkstaub in Sulfinsäuren umwandelt, und diese dann mittelst Zink und Schwefelsäure reducirt.

Diese Bildungsweise der Thiophenole kann auch zur Darstellung von substituirten Thiophenolen benutzt werden, wenn man von substituirten Sulfonsäuren ausgeht; und insofern hat diese Reaction allgemeinere Verwendung gefunden. Immerhin aber steht der Beschaffung grösserer Mengen von Thiophenolen nach dieser Methode die unbequeme Darstellung der Sulfonsäurechloride hindernd im Wege; und ausserdem ist diese Reaction zur Gewinnung derjenigen substituirten Thiophenole nicht geeignet, bei denen die Substituenten, wie z. B. die Nitrogruppe, durch das angewandte Reductionsmittel selbst verändert werden.

Es sind endlich auch verschiedentlich Versuche angestellt worden, die bekannte Reactionsfähigkeit der Diazoverbindungen für die Darstellung der aromatischen Mercaptane oder ihrer Derivate zu verwerthen.

Schon P. Griess<sup>3)</sup> erwähnt in seiner klassischen Untersuchung über die Diazoverbindungen, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze, z. B. beim Zusammenbringen einer Lösung von Diazobenzolsulfat mit einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium, unter Stickstoffentwicklung ein schwefelhaltiges, nicht weiter untersuchtes Oel ausgeschieden wird; und dass die gleiche Verbindung auch entsteht bei der Zersetzung des Goldchloriddoppelsalzes des Diazobenzolchlorids mit Schwefelwasserstoff. Später haben Graebe und Mann<sup>4)</sup> den Griess'schen Versuch wiederholt und festgestellt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze Phenylsulfid und Phenyldisulfid, und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 119, 142.

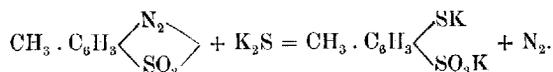
<sup>2)</sup> Ber. 10, 939.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 137, 74.

<sup>4)</sup> Ber. 15, 1688.

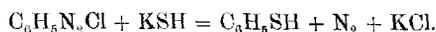
zwar das erstere in solcher Menge sich bildet, dass diese Reaction zur Darstellung von Phenylsulfid benutzt werden kann.

Ferner erhielt Stadler<sup>1)</sup> beim Behandeln von Diazobenzolchlorid mit Aethylmercaptan Aethylphenylsulfid  $C_2H_5SC_6H_5$ ; und endlich entstehen nach den Untersuchungen von P. Klason<sup>2)</sup> bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid auf Diazotoluolsulfonsäuren, allerdings nicht in quantitativer Weise, Thiokresolsulfonsäuren:



Schon längere Zeit vor der Veröffentlichung der zuletzt erwähnten Arbeit von Klason waren von R. Leuckart Versuche angestellt worden, eine Methode aufzufinden, welche eine bequemere und glattere Darstellung der aromatischen Mercaptane gestattete, als die bis dahin bekannten, in dem Vorstehenden besprochenen Reactionen.

Im Hinblick auf die von Graebe und Mann a. a. O. beobachtete Bildung des Phenylsulfides aus dem Diazobenzol-salze und Schwefelwasserstoff, sowie auf die von Stadler a. a. O. mitgetheilte Bildung des Aethylphenylsulfides aus Diazobenzolchlorid und Aethylmercaptan, wurde zunächst die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Diazobenzolchlorid untersucht, wobei die Bildung des Phenylmercaptans nach folgender Gleichung erwartet werden konnte:



Der Versuch zeigte indessen, dass auch unter mannigfach abgeänderten Bedingungen hierbei Phenylmercaptan immer nur in geringer Menge entsteht, während als Hauptprodukt der Reaction Phenylsulfid (neben kleinen Mengen von Phenyl-disulfid) gebildet wird.

Die Ueberlegung nun, dass sowohl bei diesen Versuchen, wie bei den wiederholt erwähnten Versuchen von Graebe und Mann, sowie von Stadler, die Diazosalze mit solchen Schwefelverbindungen sich umsetzten, in welchen der Schwefel mit zwei positiven Atomen, resp. Atomgruppen ( $H_2S$ ,  $KSH$ ,  $HSC_2H_5$ ) verbunden war, und dass hier stets Sulfide erhalten

<sup>1)</sup> Ber. 17, 2078.

<sup>2)</sup> Ber. 20, 349.

wurden, liess es angezeigt erscheinen, das Verhalten von Diazosalzen gegen solche Salze zu untersuchen, in denen der Schwefel mit einem positiven Atom und einem negativen Radical in Verbindung steht, also Verbindungen vom Typus:  $\overset{+}{R}S\bar{R}$ , da hier nicht ohne Weiteres der Austausch beider mit dem Schwefel vereinigten Radicale gegen zwei negative Phenylgruppen zu erwarten stand.

Als derartige Verbindungen konnten verwandt werden:

1. Salze der unterschweifligen Säure:  $MS \cdot SO_3M$ .
2. Salze der Thiokohlensäuren:  $MS \cdot CO_2C_2H_5$ ,  $MS \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , resp.  $MS \cdot CS_2C_2H_5$ .

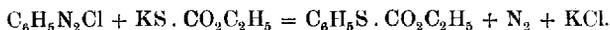
In der That erhält man nun auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine Lösung von unterschweifligsaurem Natron ein schweres Oel, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure sofort in Thiophenol und schwefligsaures Salz zerfällt. Wie man aus dem Verhalten der thiokohlensauren Salze schliessen muss (s. unten), hat sich auch hier vermuthlich zunächst der Phenylester der unterschweifligen Säure gebildet:



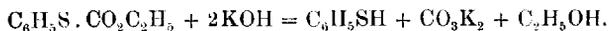
der durch nascirenden Wasserstoff in Phenol, Thiophenol und Schwefligsäure zerlegt wird:



In gleicher Weise setzt sich auch eine Diazobenzolchloridlösung mit äthylthiokohlensaurem Kalium, dem sog. Bender'schen Salze,  $KSCO_2C_2H_5$ , um, indem neben Phenylsulfid Phenylthiokohlensäureäthylester entsteht:



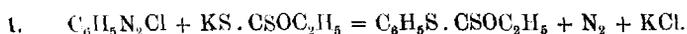
Dieser Ester kann durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder mit alkoholischem Kali verseift und in Thiophenol übergeführt werden:



In beiden Fällen indessen ist die Ausbeute an Thiophenol eine wenig befriedigende; und lässt man eine Diazobenzolchloridlösung auf trithiokohlensaures Kalium  $CS_3K_2$  einwirken,

so bildet sich wesentlich wieder nur Phenylsulfid, neben etwas Phenyldisulfid.

Hatten mithin diese Versuche den gehegten Erwartungen nicht entsprochen, so zeigte es sich aber, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf dithiokohlensäure Salze, d. h. auf Xanthogenate, die Umsetzung in sehr glatter Weise so vor sich geht, dass zunächst aromatische Xanthogensäureester gebildet werden, die beim Erhitzen mit Alkalien leicht zu Thiophenolen verseift werden; beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur aber in Alkyläther der Thiophenole übergeführt werden nach folgenden Gleichungen:



Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction<sup>1)</sup> wurde durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen, die in Gemeinschaft mit den Herren O. Ruhnau<sup>2)</sup>, G. Schecker<sup>3)</sup>, O. Süllwald<sup>4)</sup>, W. Holtzapfel<sup>5)</sup>, R. Ehrhardt<sup>6)</sup>, G. Lustig<sup>7)</sup> in den Jahren 1887—1889 im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt wurden.

Der Antheil der erwähnten Herren an der Bearbeitung der einzelnen Abschnitte dieser Arbeit ist am betreffenden Orte erwähnt worden.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden die folgenden Verbindungen in die ihnen entsprechenden Thiophenole (resp. Disulfide) übergeführt:

1. Anilin und seine Homologen (o-, m-, p-Toluidin und Xylidin) in Phenylmercaptan und die homologen aromatischen Mercaptane.

2. Ortho- und Paraamidophenol in Monothiobrenzcatechin, resp. Monothiohydrochinon.

<sup>1)</sup> Vergl. auch D. R. P. Nr. 45120 vom 25. März 1887.

<sup>2)</sup> Ruhnau, Inaug.-Dissert. Göttingen, 1888.

<sup>3)</sup> Schecker, Inaug.-Dissert. Ebend. 1888.

<sup>4)</sup> Süllwald, Inaug.-Dissert. Ebend. 1888.

<sup>5)</sup> Holtzapfel, Inaug.-Dissert. Ebend. 1889.

<sup>6)</sup> Ehrhardt, Inaug.-Dissert. Ebend. 1889.

<sup>7)</sup> Lustig, Inaug.-Dissert. Ebend. 1890.

3. Meta- und Paranitranilin in Meta- und Paranitrothiophenol.

4. Monoacetylparaphenylendiamin in Acetamidoparathiophenol und Paraamidothiophenol. (Wird das dem Paraamidothiophenol entsprechende Paraamidophenyldisulfid diazotirt, und nochmals mit xanthogensaurem Kalium behandelt, so wird das Dithiohydrochinon erhalten.)

5. Dimethylparaphenylendiamin in Dimethylparaamidothiophenol.

6. Amidoazobenzol in Azobenzoldisulfid.

7. Benzidin und o-Tolidin in Diphenyldisulphydrat, resp. o-Ditolyldisulphydrat.

8.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylsulphydrat, sowie Naphtionsäure in Dinaphtyldisulfosäuredisulfid, und  $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfonsäure in  $\beta$ -Thionaphtolsulfonsäure.

In den meisten Fällen wurden die bei der beschriebenen Reaction zunächst entstehenden Xanthogensäureester isolirt; und ferner auch die den Mercaptanen entsprechenden aromatischen Disulfide erhalten.

Man sieht hieraus, dass die hier mitgetheilte Reaction vor allen anderen bisher bekannten Bildungsweisen der Thiophenole den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit, in den meisten Fällen bei guter Ausbeute, besitzt; und dass sie deswegen um so bequemer anwendbar ist, weil sie als Ausgangsprodukte die im Allgemeinen leicht zugänglichen aromatischen Amine verlangt.

In Bezug auf die Ausführung der Reaction sei noch erwähnt, dass die Umsetzung in den meisten Fällen am glattesten bei einer Temperatur von etwa 70° verläuft, da die bei niederer Temperatur vermuthlich zunächst entstehenden, nicht isolirbaren Diazoverbindungen sehr leicht bei einer Temperatursteigerung explosionsartig sich zersetzen; während bei mittlerer Temperatur der Zerfall der nur vorübergehend sich bildenden Diazokörper in Stickstoff und in Xanthogensäureester in glatter Weise vor sich geht.

### Experimenteller Theil.

#### 1. Ueberführung des Anilins und seiner Homologen in die entsprechenden Thiophenole.

##### Diazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(In Gemeinschaft mit O. Ruhnau bearbeitet.)

Mischt man eiskalte Lösungen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. äthylxanthogensaurem Kalium langsam miteinander, so scheidet sich ein fester Körper ab, welcher sich bei schnellem Erhitzen explosionsartig zersetzen kann, bei vorsichtigem Erwärmen aber unter Entweichen von Stickstoff in ein in Wasser kaum lösliches Oel umgewandelt wird. Dasselbe wird von der wässrigen Schicht abgehoben, in Aether gelöst und die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen filtrirt. Zur Beseitigung etwa entstandenen Phenols wird die ätherische Lösung sodann mit Natronlauge, verdünnter Säure und Wasser durchgeschüttelt, und der Aether schliesslich abdestillirt. Es hinterbleibt ein röthlich-gelbes Oel, das, wie seine Entstehungsweise und sein ganzes chemisches Verhalten zeigt, den

Aethylxanthogensäurephenylester  $\text{CS} \begin{matrix} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$   
darstellt.

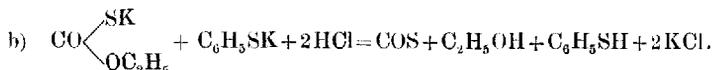
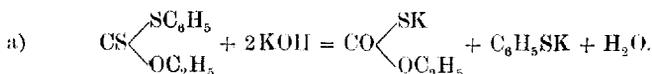
Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 85% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Eine Reinigung des Esters durch Destillation unter atmosphärischem oder vermindertem Druck ist nicht möglich, da hierbei unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxysulfid ein vollständiger Zerfall und Bildung von Phenylsulfid, Aethylphenylsulfid und Thiophenol eintritt. Dahingegen lässt sich der Aethylxanthogensäurephenylester mit Wasserdämpfen, wenn auch schwer, überdestilliren, und aus dem Destillate durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende röthlich-gelbe, ölige Körper zeigt einen eigenthümlichen Geruch und wird im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet. Es ergaben sich bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2423 Grm. Substanz gaben 0,5780 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> O:
S. 32,79	32,36 %.

Der Aethylxanthogensäurephenylester wird beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Schwefelnatrium, resp. Schwefelkalium in gleicher Weise wie die Xanthogensäureester der Fettreihe gespalten<sup>1)</sup>, indem zunächst äthylmonothiokohlensaures Kalium und Thiophenolkalium, dann aber beim Ansäuern mit einer Säure in reichlicher Menge Kohlenoxysulfid und Thiophenol gebildet wird:



Diese Reaction, die ziemlich glatt verläuft — man erhält bei Befolgung der unten angegebenen Vorschrift 70% der theoretisch geforderten Ausbeute an Thiophenol — kann um so bequemer zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophenol benutzt werden, als es nicht erforderlich ist, den Xanthogensäureester zu reinigen, vielmehr unmittelbar das bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Kaliumxanthogenat erhaltene Rohprodukt weiter verarbeitet werden kann. Zur Ueberführung desselben in das Thiophenol verfährt man zweckmässig folgendermassen:

20 Grm. Aethylxanthogensäurephenylester werden in Alkohol gelöst, und nach Zusatz von 15 Grm. Aetzkali so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser vollständig klar bleibt. Der nach dem Abdestilliren der Alkohols hinterbleibende, tiefbraun gefärbte Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, und das ausgeschiedene Thiophenol unter Zusatz von Zinkstaub (zur Verhütung einer theilweisen Oxydation des Thiophenols zu Phenylsulfid) mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Ausschütteln des Destillates mit Aether, und fractionirte Destillation, wird das bei 168° siedende Thiophenol in völlig

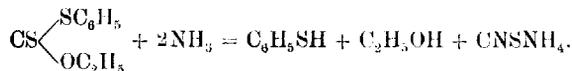
<sup>1)</sup> Vergl. Salomon, dies. Journ. [2] 6, 446.

reinem Zustande gewonnen (Ausbeute: 7 Grm. reines Thiophenol aus 20 Grm. Xanthogensäureester = 70% der Theorie).

Das so gewonnene Thiophenol wurde durch die bekannten Reactionen: Bildung des hellgelben Bleimercaptides; des Phenyl-disulfides durch Oxydation der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung an der Luft; sowie durch die charakteristische, erst violette, dann kirschrothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup> identificirt.

Während mithin der Aethylxanthogensäurephenylester durch Alkalien in sehr glatter Weise gespalten wird, findet beim Erhitzen des Esters mit Säuren keine glatte Umsetzung statt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°–160° werden nur sehr geringe Mengen von Thiophenol erhalten, während beim Erhitzen mit 25 procent. Schwefelsäure auf 170° Aethylphenylsulfid in erheblicher Menge, aber kein Thiophenol gebildet wird.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak endlich wird der Xanthogensäureester in Thiophenol und Rhodanammium umgewandelt:



Es verläuft also hier die Reaction anders als beim Xanthogensäureäthylester, der nach F. Salomon<sup>2)</sup> beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Aethylmercaptan gespalten wird.

#### Diazoorthotoluolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhнау.)

Die Reaction geht hier in ebenso glatter Weise wie bei der Bildung des Aethylxanthogensäurephenylesters vor sich, und man erhält eine Ausbeute an dem Xanthogensäureorthotolyester von 85%. Der Ester ist eine röthlichgelbe, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

<sup>1)</sup> Vergl. Baumann u. Treusse, Z. f. physiol. Chemie 5, 321.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 6, 446.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Thioorthokresol  $C_6H_4CH_3SH$  gebildet (Ausbeute: 70% der Theorie, auf den Xanthogensäureester berechnet), dessen Eigenschaften (Schmelzp.  $15^\circ$ , Siedep.  $187^\circ$ — $188^\circ$ ) mit den von Hübner und Post<sup>1)</sup> gemachten Angaben völlig übereinstimmen.

Diazometatoluolchlorid und äthylxanthogensaures  
Kalium.

(Von R. Ehrhardt bearbeitet.)

Der bei der Einwirkung der genannten beiden Verbindungen auf einander sich bildende Aethylxanthogensäuremetatolyester entsteht in quantitativer Weise, und ist ein nicht krystallisirbares Oel. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift, und in Kohlenoxysulfid und Thiometakresol,  $C_6H_4CH_3SH$ , umgewandelt. Das erhaltene Thiokresol wird aus der angesäuerten Lösung durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben, durch Umschütteln mit Aether dem wässrigen Destillate entzogen, und nach dem Verdunsten des Aethers durch Destillation gereinigt. Es wird so als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Mercaptangeruch erhalten, die bei  $195^\circ$ — $205^\circ$  siedet, in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Metatolyldisulfid,  $(C_6H_4CH_3)_2S_2$ , oxydirt wird, und sich als völlig identisch mit dem von Hübner und Post<sup>2)</sup> aus dem Metatoluolsulfochlorid durch Reduction erhaltenen Thiometakresol erwies.

Diazoparatoluolchlorid und äthylxanthogensaures  
Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhnau.)

Der bei der Einwirkung von Diazoparatoluolchlorid auf äthylxanthogensaures Kalium entstehende Aethylxanthogensäureparatolyester  $CS \begin{matrix} SC_6H_4CH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$  (Ausbeute: 95% der Theorie) bildet gleichfalls ein röthlichgelbes Oel, von demselben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 169, 30.

<sup>2)</sup> Das. 169, 51.

190 Leuckart: Eine neue Methode zur Darstellung

eigenthümlichen Geruch wie der Phenylester. Wird die ätherische Lösung des p-Tolylesters mit Natronlauge und Wasser gewaschen, und der Aether verdunstet, so scheiden sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure Krystalle ab, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt sich als der Diparatolylder symmetrischen Dithiokohlensäure,



erwiesen (siehe unten).

Der von dieser Verbindung befreite Aethylxanthogensäureparatolylder ester ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2608 Grm. Substanz gaben 0,5666 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden:		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> O:
S	29,87	30,22 %.

Beim Erhitzen auf 180°—200° spaltet der Tolylder ester wie die Phenylverbindung Kohlenoxysulfid ab; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Thioparakresol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SH, (in einer Ausbeute von 72<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) gewonnen. Das Thioparakresol (Schmelzpt. 43°, Siedep. 187°—188°) erwies sich als völlig identisch mit der von Faworsky<sup>1)</sup> dargestellten Verbindung; es reizte die Augen stark zu Thränen, gab, in Alkohol gelöst, mit Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag, und wurde in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Paratolyldisulfid, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Schmelzpt. 46°, nach Beckurts und Otto<sup>2)</sup> 43°) oxydirt.

Der als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethylxanthogensäureparatolylesters entstandene krystallinische Körper (siehe oben) wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, farblosen Nadelchen, Schmelzpt. 90°—91°, erhalten, und erwies sich als der Diparatolylder ester der symmetrischen Dithiokohlensäure, CO SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

1. 0,1110 Grm. Substanz gaben 0,2674 Grm. Kohlensäure und 0,0550 Grm. Wasser.

2. 0,1324 Grm. Substanz gaben 0,2276 Grm. Baryumsulfat.

3. 0,1282 Grm. Substanz gaben 0,2216 Grm. Baryumsulfat.

<sup>1)</sup> Z. Chem. 1865, S. 222.

<sup>2)</sup> Ber. 11, 2066.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{15}H_{14}S_2O$ :
C	65,70	—	—	65,65 %
H	5,51	—	—	5,12 „
S	—	23,63	23,75	23,39 „

Es konnte von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung  $C_{15}H_{14}S_2O$  die Formel I oder II besitze:



Der Umstand indessen, dass beim Erhitzen dieser Verbindung mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit Salzsäure wohl Kohlensäure und Thioparakresol, aber kein Parakresol erhalten wurde, wies schon darauf hin, dass hier ein Tolylderivat der symmetrischen Dithiokohlensäure vorliege. Diese Annahme fand dadurch ihre Bestätigung, dass es gelang, diese Verbindung synthetisch durch Einwirkung von Phosgen auf Thioparakresol zu erhalten.

Zu dem Zwecke wurden 2,2 Grm. Thioparakresol mit 5,5 Grm. einer 20 procent. Lösung von Phosgen in Benzol 5 Stunden auf  $120^{\circ}$ — $125^{\circ}$  erhitzt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Oel wurde zur Entfernung unverändert gebliebenen Thioparakresols in ätherischer Lösung wiederholt mit Natronlauge durchgeschüttelt. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Krystalle abschied, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es wurden so farblose Nadelchen vom Schmelzpt.  $90^{\circ}$ — $91^{\circ}$  erhalten, die, wie die Analyse ergab, die gleiche Zusammensetzung wie der auf anderm Wege erhaltene Diparatolylderivat der symmetrischen Dithiokohlensäure besitzen.

0,0998 Grm. Substanz gaben 0,1680 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}S_2O$ :
S	23,15	23,39 %

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit Salzsäure wurde Kohlensäure und Thioparakresol gebildet. Damit dürfte die angenommene Zusammensetzung der Verbindung bewiesen sein.

## 192 Leuckart: Eine neue Methode zur Darstellung

### Diazometaxylolechlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von O. Ruhнау bearbeitet.)

Der Aethylxanthogensäurexylylester entsteht gleichfalls in sehr glatter Weise (Ausbeute: 80%), und stellt ein röthlichgelbes Oel dar, das beim Erhitzen Kohlenoxysulfid abspaltet, durch alkoholisches Kali aber in Thioxylenol  $C_6H_3(CH_3)_2SH$  vom Siedep.  $213^{\circ}$ — $214^{\circ}$  (nach Yssel<sup>1)</sup>  $213^{\circ}$ ) übergeführt wird.

### 2. Ueberführung der Amidophenole in Oxythiophenole.

#### Diazoorthophenolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Schecker.)

Der bei der Einwirkung von Diazoorthoxybenzolchlorid (aus Orthoamidophenol) auf xanthogensaures Kalium erhaltene Oxyphenylxanthogensäureäthylester wurde nicht isolirt, sondern nach dem Ausschütteln mit Aether sofort mittelst einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid verseift, und das erhaltene Produkt mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein in Wasser etwas lösliches braunes Oel über, welches getrocknet und der Destillation unterworfen wurde, wobei ein grosser Theil sich zersetzte. Das so erhaltene

Monothiobrenzcatechin,  $C_6H_4 \cdot OH \cdot SH$ , siedete bei  $217^{\circ}$ , und zeigte alle Eigenschaften des von Haitinger<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel erhaltenen Monothiobrenzcatechins.

0,2014 Grm. Substanz gaben 0,4247 Grm. Kohlensäure und 0,0973 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_6SO$ :
C	57,51	57,10 %
H	5,37	4,78 „

#### Diazoparaphenolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhнау.)

Bei der Einwirkung des durch Diazotiren von salzsaurem Paraamidophenol (29 Grm.) erhaltenen p-Diazophenolchlorides

<sup>1)</sup> Z. Chem. 1865, S. 360.

<sup>2)</sup> Wien. Mon. 4, 170.

(in 12 procent. wässriger Lösung) auf eine wässrige (auf ca. 70° erwärmte) Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium (33 Grm. des Salzes in 100 Grm. Wasser), entsteht unter gleichmässiger Stickstoffentwicklung der Xanthogensäureester des Monothiohydrochinons als dunkel gefärbter, nicht krystallisirbarer, zäher Körper. Derselbe wurde sofort durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, und so in das

Monothiohydrochinon,  $C_6H_4(SH)(OH)$ , übergeführt.

Zur Isolirung dieser Verbindung aus dem erhaltenen Reactionsprodukte wird nach dem Abdestilliren des Alkohols der Rückstand in Wasser aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt, und aus dem röthlichbraun gefärbten Filtrate durch Kohlensäure das Monothiohydrochinon als dunkel gefärbtes Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Oel sodann der wässrigen Lösung entzogen, und das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende, durch entstandenes Disulfid verunreinigte Produkt zum Zwecke der Regenerirung des Thiohydrochinons 4—5 Stunden mit Zink und Schwefelsäure erwärmt. Die nach dem Erkalten auf der Zinkvitriollösung schwimmende farblose, ölige Schicht wird sodann abgehoben, die wässrige Lösung mit Aether wiederholt durchgeschüttelt, und die getrocknete ätherische Lösung zunächst vom Aether befreit. Der Rückstand wird schliesslich, da bei der Destillation unter atmosphärischem Druck tiefgehende Zersetzung eintritt, unter vermindertem Druck aus dem Paraffinbade abdestillirt. Bei einem Druck von 45 Mm. und einer Temperatur des äusseren Bades von 215° destillirt das Monothiohydrochinon ohne Zersetzung bei 166°—168° als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer glänzend weissen Krystallmasse vom Schmelzp. 29°—30° erstarrt. Ausbeute: Aus 27 Grm. salzsaurem Paraamidophenol 10,5 Grm. reines Monothiohydrochinon = 42% der theoretischen Ausbeute.

1. 0,2048 Grm. Substanz gaben 0,4310 Grm. Kohlensäure und 0,0900 Grm. Wasser.

2. 0,1788 Grm. Substanz gaben 0,3238 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_4SO$ :
	1.	2.	
C	57,39	—	57,10 %
H	4,88	—	4,77 „
S	—	24,89	25,42 „

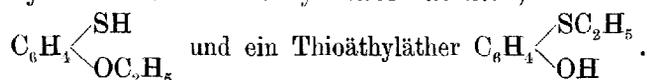
Das Monothiohydrochinon besitzt einen äusserst intensiven Geruch. Auf der Haut erzeugt es schmerzhafte kleine Bläschen. In Wasser ist das Thiohydrochinon löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen mit blaugrüner Farbe gelöst.

Bleisalz. Mit Bleisalzen giebt es einen voluminösen gelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bräunt, und die Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{S})_2$  besitzt.

0,1687 Grm. Substanz gaben 0,1127 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{PbC}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$ :
Pb	45,62	45,22 %.

Von dem Monothiohydrochinon können sich durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl- oder der Sulphydratgruppe durch die Aethylgruppe zwei isomere Monothiohydrochinonmonoäthyläther ableiten, ein Mercaptan:



Die erste Verbindung, das Aethoxylphenylmercaptan  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ , entsteht beim Erhitzen des Monothiohydro-

chinons (1,26 Grm.) mit den für die Einführung einer Aethylgruppe berechneten Mengen von Jodäthyl (1,56 Grm.) und Kaliumhydroxyd (0,56 Grm.) in alkoholischer Lösung. Nach dreistündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung sodann destillirt. Die bei 275°—277° übergehende, intensiv riechende, farblose Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit, und zeigt dann den Schmelzp. 40°—41°. Bei dem Versuche, die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen, werden stets Oeltropfen erhalten, die nicht wieder erstarren.

0,1428 Grm. Substanz gaben 0,3284 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$ :
C	62,72	62,30 %
H	6,38	6,50 „

Dass diesem Aether wirklich die angenommene Constitution zukommt, derselbe also noch die Sulphydratgruppe enthält,

wird dadurch bewiesen, dass auf Zusatz von Bleiacetat zu der alkoholischen Lösung ein gelbes Bleisalz ausgefällt wird, und dass dieser Aether ferner an der Luft leicht zu einem Disulfid oxydirt wird, das sich nicht mehr mit Bleiacetat umsetzt.

Der isomere Thioäthyläther,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ , entsteht

bei mehrstündigem Erhitzen des Bleisalzes des Monothiohydrochinons mit der berechneten Menge von Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Bleijodides wird der Alkohol abdestillirt, und durch weiteres Erhitzen eine farblose, bei  $282^\circ - 287^\circ$  siedende Flüssigkeit gewonnen, die zu einer bei  $40^\circ - 41^\circ$  schmelzenden, farblosen Krystallmasse erstarrt.

0,1361 Grm. Substanz gaben 0,3106 Grm. Kohlensäure und 0,0742 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}SO$ :
C	62,24	62,30 %
H	6,06	6,50 „

In Natronlauge ist der Aether leicht löslich. Von der isomeren Verbindung unterscheidet sich dieser Aether aber dadurch, dass er mit Bleiacetat keine Fällung giebt. Merkwürdiger Weise zeigen beide aber den gleichen Schmelzpunkt.

Monothiohydrochinonmonoacetylcster  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown OC_2H_3O \end{matrix}$ .

Der Paraoxyphenyldisulfiddiacetylcster  
( $C_6H_4(OC_2H_3O)S$ )<sub>2</sub>

(s. unten) wird durch Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei  $45^\circ$  zu dem Monothiohydrochinonmonoacetylcster reducirt. Der durch Ausschütteln des Reactionsproduktes mit Aether gewonnene, und durch Destillation gereinigte Acetylcster bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von schwachem Geruch und dem Siedep.  $275^\circ - 280^\circ$ .

Auf Zusatz einer Lösung von Bleiacetat wird das

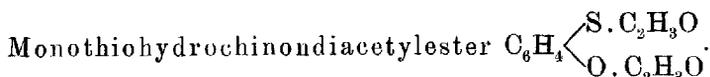
Bleisalz ( $C_6H_4(OC_2H_3O)S$ )<sub>2</sub>Pb

als orange gefärbter Niederschlag abgeschieden.

Analyse des Bleisalzes:

0,2886 Grm. Substanz gaben 0,1618 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{16}H_{14}S_2O_4$ :
Pb	38,29	38,24 %.



Dieser Diäcetylcster entsteht beim Erhitzen des Monothiohydrochinons mit Acetylchlorid auf  $120^\circ - 130^\circ$ . Die erhaltene feste, braune Masse wird in Aether gelöst, mit Sodalösung durchgeschüttelt, und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Man erhält so den Diäcetylcster in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, von schwachem Geruch, und dem Schmelzpt.  $65,5^\circ - 66^\circ$ .

0,1350 Grm. Substanz gaben 0,281 Grm. Kohlensäure und 0,0574 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_3$ :
C	56,93	57,09 %
H	4,72	4,77 „

Der Diäcetylcster wird beim längeren Schütteln mit verdünnter Natronlauge vollständig verseift, und unter gleichzeitiger Oxydation in das Paraoxyphenyldisulfid ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{S}_2$ ) umgewandelt.

#### Paraoxyphenyldisulfid ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{S}_2$ ).

Das Monothiohydrochinon kann durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung, oder schneller beim Schütteln mit einer verdünnten Eisenchloridlösung in der Kälte, in das Paraoxyphenyldisulfid übergeführt werden. Das erhaltene Disulfid, das ausserordentlich leicht löslich ist in Alkohol und Aether, wird durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser gereinigt, und bildet feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, vom Schmelzpt.  $150^\circ - 151^\circ$ .

0,1356 Grm. Substanz gaben 0,2856 Grm. Kohlensäure und 0,0468 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$ :
C	57,44	57,56 %
H	3,83	4,01 „

In verdünnter Natronlauge ist das Disulfid löslich, und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen des Disulfides mit Acetylchlorid entsteht der

#### Paraoxyphenyldisulfiddiäcetylcster ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})\text{S}_2$ ).

Das erhaltene feste dunkelbraune Rohprodukt wird zum

Zwecke der Reinigung in Aether gelöst, mit mässig verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Alkohol umkrytallisirt. Es werden so perlmutterglänzende Blättchen, von schwachem Geruch, und dem Schmelzp.  $88^{\circ}$ — $89^{\circ}$  erhalten.

0,1574 Grm. Substanz gaben 0,3302 Grm. Kohlensäure und 0,0594 Grm. Wasser

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O_4$ :
C	57,21	57,45 %
H	4,19	4,20 „

Beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird der Paraoxyphenyldisulfidiacetylerster reducirt, und in den Monothiohydrochinonmonoacetylerster  $C_6H_4(OC_2H_3O)SH$  übergeführt (s. oben).

### 3. Ueberführung der Nitraniline in Nitrothiophenole, resp. Amidothiophenole.

Metanitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Metanitroanilin wird zunächst durch Behandeln mit Natriumnitrit in stark verdünnter salzsaurer Lösung (10 Grm. salzsaures Nitroanilin in  $1\frac{1}{2}$ —2 Lit. Wasser) diazotirt (unter diesen Bedingungen wird die Bildung des sonst leicht entstehenden, zuerst von Hallmann<sup>1)</sup> erhaltenen Dinitroamidoazobenzols vermieden). Lässt man die Lösung der erhaltenen Diazoverbindung zu der auf  $70^{\circ}$ — $75^{\circ}$  erwärmten Lösung des äthylxanthogensauren Kaliums langsam hinzufliessen, so scheidet sich eine gelbe, wenig beständige Diazoverbindung ab, die sich schnell, unter Entweichen von Stickstoff, in ein schweres braunes Oel umwandelt. Das in Aether gelöste Rohprodukt wird durch aufeinander folgendes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt; und sodann, da das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende dunkle Oel weder bei niedriger Temperatur erstarrt, noch auch unzersetzt destillirt, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die

<sup>1)</sup> Ber. 9, 389.

Verseifung geht sehr leicht vor sich, und es ist zweckmässig, um einer zu heftigen Reaction vorzubeugen, diese Zersetzung in verdünnter Lösung, unter vorsichtigem Erwärmen vorzunehmen. Nach beendeter Reaction hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein brauner, krystallinischer Rückstand, der abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schöne, dunkelrothe Krystalle erhalten, die jedenfalls das Kaliumsalz des entstandenen Nitrothiophenols darstellen.

Um das Nitrothiophenol selbst zu isoliren, kann man die Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure ansäuern, die milchig getrübe Lösung mit Aether oder Benzol durchschütteln, und das Lösungsmittel verdunsten lassen. Zweckmässiger säuert man aber die Lösung des erhaltenen Verseifungsproduktes mit Essigsäure an, und fällt durch Bleiacetat das dunkelgelbe Bleisalz aus, das nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser in Alkohol suspendirt, und darauf durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt wird. Aus der heissen, vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung wird unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, und so das

Metanitrothiophenol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot SH$ , als dunkelgelbes, ziemlich leichtflüssiges Oel von widerlichem, an Thiophenol erinnerndem Geruch gewonnen. Mit Bleiacetat giebt die Verbindung ein gelbes Bleisalz; durch Oxydation wird sie in das gut charakterisirte Disulfid (siehe unten) übergeführt.

Da das Nitrothiophenol nicht krystallisirt, und nicht unzersetzt destillirt werden kann, so musste von einer Analyse der Verbindung abgesehen werden.

Das Metanitrothiophenol wird schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter durch Ferricyankalium oder durch verdünnte Salpetersäure (vergl. Otto<sup>1)</sup>), zu

Metanitrophenyldisulfid ( $C_6H_4(NO_2)S_2$ ) oxydirt. Dasselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelblich gefärbte, gut ausgebildete, rhombische Krystalle, oder zarte, buschartig vereinigte Nadeln von Schmelzp.  $84^\circ$ .

1. 0,2059 Grm. Substanz gaben 0,3525 Grm. Kohlensäure und 0,0600 Grm. Wasser.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 143, 213.

2. 0,2423 Grm. Substanz gaben 19 Cem. feuchten Stickstoff bei 15° und 760 Mm. Druck.

3. 0,1469 Grm. Substanz gaben 11,8 Cem. feuchten Stickstoff bei 15° und 754 Mm. Druck.

4. 0,1149 Grm. Substanz gaben 0,1736 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{12}H_8N_2S_2O_4$ :
C	46,69	—	—	46,71 %
H	3,24	—	—	2,60 „
N	—	9,18	9,33	9,11 „
S	—	—	—	20,80 „
			20,76	

In alkoholischer Lösung wird das Nitrophenyldisulfid durch gelinde wirkende Reductionsmittel glatt zu Nitrothiophenol reducirt; durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung aber wird es zu

Metaamidothiophenol,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SH$ , reducirt, das nicht selbst isolirt, aber nach dem Ansäuern der erhaltenen Lösung mit Essigsäure durch Bleiacetat in das gelbe

Bleisalz,  $(C_6H_4(NH_2)S)_2Pb$ ,

übergeführt wird.

0,2494 Grm. Substanz gaben 0,1320 Grm. Bleisulfid.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{12}H_{12}N_2S_2$ :
Pb	45,82	45,46 %.

### Paranitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Lustig.)

Paranitranilin (2 Grm.) wird zunächst durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt. Lässt man die erhaltene Diazolösung in eine warme, frisch bereitete Lösung von xanthogensaurem Kalium (2,3 Grm.) langsam einfließen, so scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein gelbrothes Oel aus, das in Aether aufgelöst wird. Zur Reinigung der erhaltenen Verbindung wird die ätherische Lösung mit verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren durchgeschüttelt, und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine in Wasser unlösliche, amorphe Masse, die selbst nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, und daher sofort verseift, und so in das

Paranitrophenyldisulfid,  $(C_6H_4(NO_2)S)_2$ ,  
übergeführt wurde.

Dasselbe wird aus dem Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure als fester, schmutziggelber Niederschlag gewonnen, der, mit Aether gewaschen und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, in schönen, kleinen Krystallen vom Schmelzp.  $168^{\circ}$ — $170^{\circ}$  gewonnen wird.

0,1775 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $23^{\circ}$  und 749 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_8N_2S_2O_4$ :
N	9,26	9,11 %.

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, geht das Paranitrophenyldisulfid in das von Willgerodt<sup>1)</sup> beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Schwefelkalium erhaltene

Paranitrophenylmercaptan,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot SH$ , über, das ein rothes Bleisalz giebt, und leicht in das Disulfid zurückverwandelt wird.

Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure aber wird das Disulfid in das unten beschriebene, auch aus dem Paraacetamidophenyldisulfid gewonnene Sulfat des

Paraamidophenyldisulfides  $(C_6H_4(NH_2)S)_2$  umgewandelt (siehe unten).

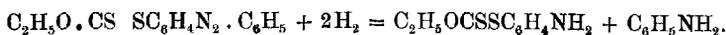
Wird das aus dem Paranitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium erhaltene Rohprodukt in alkoholischem Ammoniak gelöst, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht der

Paraamidophenylxanthogensäureäthylester,  
 $C_2H_5OCSSC_6H_4NH_2$ ,

der als nicht krystallisirende, braune, weiche, wachsähnliche Masse nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt.

Die gleiche Verbindung kann nach den Versuchen, die von R. Ehrhardt ausgeführt wurden, auch erhalten werden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des durch Umsetzung von äthylxanthogensaurem Kalium und Azobenzoldiazosulfat erhaltenen Azobenzolxanthogensäureesters (siehe unten):

<sup>1)</sup> Ber. 18, 331.



Wird nach mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, vom ausgeschiedenen Schwefel nach dem Erkalten abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein gelber Niederschlag entsteht, so scheidet sich ein Gemisch von Anilinsulfat und von dem schwefelsauren Salze des Paraamidophenylxanthogensäureäthylesters aus. Durch Auskochen des abfiltrirten und mit Wasser gut, bis zum Verschwinden der Schwefelsäure, gewaschenen Niederschlages mit Wasser, wird das Anilinsulfat in Lösung gebracht, während das Sulfat des Xanthogensäureesters ungelöst zurückbleibt.

Zu seiner weiteren Reinigung kann das schwefelsaure Salz mit Sodalösung gekocht werden, wobei die freie Base sich wieder als braune, weiche, wachsartige Verbindung ausscheidet, die weder krystallisirt erhalten werden kann, noch auch unzersetzt zu destilliren oder zu sublimiren ist. Sie wird daher in Aether gelöst, und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat zurückverwandelt, das als gelbgrauer Niederschlag aus der Lösung sich ausscheidet.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

1. 0,1675 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. Kohlensäure, und 0,0719 Grm. Wasser.

2. 0,2055 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 10° und 742 Mm. Druck.

3. 0,1807 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure 0,4039 Grm. Baryumsulfat (Gesamtschwefel).

4. 0,1915 Grm. Substanz gaben nach mehrstündigem Kochen mit Sodalösung, und Abfiltriren von der ausgeschiedenen Base, beim Ansäuern mit Salzsäure, und Ausfällen mit Baryumchlorid 0,0856 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ :
C	41,22	—	—	41,37 %
H	4,68	—	—	4,59 „
N	—	5,23	—	5,36 „
S	—	—	30,72	30,65 „
SO <sub>3</sub>	—	—	—	15,32 „
			15,34	

Wird dieser Ester durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, so wird anscheinend das nicht weiter untersuchte und wenig beständige

## Paraamidothiophenol

gebildet; wenigstens giebt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Verseifungsproduktes mit Bleiacetat einen gelben flockigen Niederschlag wie andere Thiophenole. Die Analyse des erhaltenen Bleisalzes ergab indessen nur annähernd auf die Formel des Paraamidothiophenolbleies stimmende Zahlen.

4. Ueberführung des Monoacetylparaphenylendiamins in p-Acetamidothiophenol, p-Acetamidophenyldisulfid, p-Amidophenyldisulfid, und in Dithiohydrochinon.

Monoacetylparaamidodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von G. Lustig bearbeitet.)

Monoacetylparaphenylendiamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , wird durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt (5 Grm. Acetylparaphenylendiamin, 7,3 Grm. 35 procent. Salzsäure, 70 Grm. Wasser, 2,3 Grm. Natriumnitrit). Trägt man sodann die erhaltene Diazolösung allmählich in eine auf  $60^\circ$ — $70^\circ$  erwärmte, verdünnte Lösung von xanthogensaurem Kalium ein, so scheidet sich sofort ein hellgelber, schnell sich dunkel färbender Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Zur Reinigung des erhaltenen

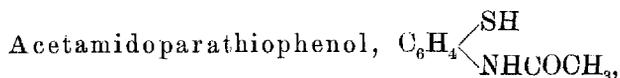
Monoacetylparaamidophenylxanthogensäureäthylesters,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ ,

wird das Rohprodukt, das weder basische, noch saure Eigenschaften besitzt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, über Aetzkali unter einer Glocke getrocknet, in Alkohol gelöst, durch Wasser aus dieser Lösung als Brei von bräunlichen, glänzenden Blättchen wieder ausgefällt, und schliesslich in Benzol gelöst, von einer kleinen Menge hinterbleibenden Harzes abfiltrirt, und aus dieser Lösung durch Ligroin in feinen, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp.  $151^\circ$  wieder abgeschieden. Die so erhaltene Verbindung ist nicht löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol und Aether, Eisessig und Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie gleichfalls gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder abgeschieden. Beim Erhitzen aber findet vollständiger Zerfall statt.

1. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,3946 Grm. Kohlensäure und 0,0968 Grm. Wasser.
2. 0,1820 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 739 Mm. Druck.
3. 0,2131 Grm. Substanz gaben 0,3833 Grm. Baryumsulfat.

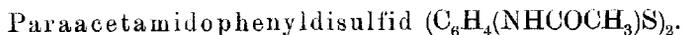
	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{11}H_{13}NS_2O_2$ :
C	52,14	—	—	51,60 %
H	5,21	—	—	5,10 „
N	—	5,75	—	5,50 „
S	—	—	24,76	25,12 „

Wird dieser Xanthogensäureester längere Zeit, 20 bis 30 Stunden, mit alkoholischem Kali gekocht, so findet allmählich Verseifung statt, und man erhält, unter gleichzeitigem Entweichen von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff, nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern mit Essigsäure, einen grauen, krystallinischen Niederschlag, der zum Theil noch aus unverändertem Xanthogensäureester, zum Theil aus dem unten näher beschriebenen Disulfide besteht. Um dieses Sulfid in das



überzuführen, wird dasselbe in Essigsäure gelöst, mit Zinkstaub gekocht, sodann filtrirt, und aus dem Filtrate durch Bleiacetat ein unlöslicher, dunkelrother Niederschlag ausgefällt, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung wird durch Wasser ein gelber Niederschlag gefällt, der in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, aus Alkohol in schönen Blättchen vom Schmelzp. 163° krystallisirt.

Das Acetamidoparathiophenol wurde nicht analysirt; es erweist sich aber als Thiophenol dadurch, dass es in Alkalien löslich ist, mit Metallen Salze bildet, und dass es in alkalischer Lösung durch rothes Blutlaugensalz wieder in das unten beschriebene Disulfid zurückverwandelt wird.



(Von G. Lustig bearbeitet.)

Die Gewinnung dieses Disulfides aus dem entsprechenden Xanthogensäureester ist bereits oben beschrieben worden. Zur

Entfernung unveränderten Xanthogensäureesters wird das Rohprodukt zunächst mit Benzol ausgezogen, und aus dieser Benzollösung der unveränderte Xanthogensäureester durch Ligroir wieder ausgefällt. Der in Benzol nicht lösliche Rückstand enthält das Disulfid, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in hellgrauen Blättern vom Schmelzp.  $213^{\circ}$ – $214^{\circ}$  gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt  $60\%$ – $65\%$  der Theorie

1. 0,2084 Grm. Substanz gaben 0,4367 Grm. Kohlensäure und 0,1053 Grm. Wasser.

2. 0,1315 Grm. Substanz gaben 9,02 Cem. feuchten Stickstoff bei  $13^{\circ}$  und 748 Mm. Druck.

3. 0,1812 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$ :
C	57,15	—	—	57,78 %
H	5,61	—	—	4,83 „
N	—	7,98	—	8,46 „
S	—	—	19,21	19,29 „

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von E. B. Schmidt<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetanilid dargestellten Dithioacetanilid.

Beim Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Disulfid in das Paraacetamidothiophenol,



(siehe oben) übergeführt.

Paraamidophenyldisulfid,  $(C_6H_4(NH_2) \cdot S)_2$ .

Zur Ueberführung des Paraacetamidophenyldisulfides in das Paraamidophenyldisulfid ist es zweckmässig, jene Verbindung nicht mit Alkalien, sondern mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen. Die Umsetzung ist beendet, wenn alles in Lösung übergegangen ist, und keine Essigsäure mehr entweicht. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das schwerlösliche Sulfat als weisser Niederschlag aus, der aus stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wurde.

<sup>1)</sup> Ber. 11, 1171.

Bestimmung der Schwefelsäure des schwefelsauren Salzes:  
0,2832 Grm. Substanz gaben 0,1950 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2 \cdot H_2SO_4$ :
SO <sub>3</sub> 23,64	23,12 %.

Die durch Alkalien abgeschiedene freie Base ist ein weisser Niederschlag, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber sehr leicht zersetzlich; sie schmilzt bei 81°–82°.

Die freie Base wurde selbst nicht weiter untersucht. Sie ist aber ohne Zweifel wohl identisch mit dem von Schmidt<sup>1)</sup> durch Verseifen des Dithioacetanilides (siehe oben) mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Pseudodithioanilin,  $C_{12}H_{12}N_2S_2$ .

Wird das Paraamidophenyldisulfid diazotirt, und die erhaltene Diazolösung mit Anilin zusammengebracht, so entsteht ein schön gelber, nicht weiter untersuchter Niederschlag; mit Natronlauge erhitzt, giebt die Lösung der Diazoverbindung eine Oxyverbindung als flockigen, gelben Niederschlag, der bei 150°–151° schmilzt.

Beim Behandeln mit xanthogensaurem Kalium endlich entsteht ein nicht krystallisirendes, leicht zersetzliches Oel, das durch alkoholisches Kali verseift, eine gelbrothe Masse giebt, die durch Salzsäure zerlegt und aus Alkohol schnell umkrystallisirt, das

Dithiohydrochinon,  $C_6H_4(SH)_2$ ,

in farblosen, schönen Blättchen vom Schmelzp. 98° bildet. Das Dithiohydrochinon ist sublimirbar, oxydirt sich aber leicht an der Luft, noch schneller aber bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, zu einem Polysulfide (siehe unten), das beim Schmelzen mit Aetzkali durch Reduction wieder in das Thiohydrochinon zurückverwandelt wird (siehe unten).

Analyse:

0,0807 Grm. Substanz gaben 0,2664 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_6S_2$ :
S 45,39	45,11 %.

Wie es scheint, ist diese Verbindung identisch mit dem von Körner und Monselise<sup>2)</sup> aus Parabenzolsulfosäurechlorid beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Thiohy-

<sup>1)</sup> Ber. 11, 1171.

<sup>2)</sup> Das. 9, 584.

drochinon. Jedenfalls ist diese Bildungsweise des Thiohydrochinons aus dem Paraamidophenyldisulfid eigenthümlich, da man zunächst auch die Entstehung eines Disulfides wieder erwarten sollte.

#### Paraphenyldisulfid ( $C_6H_4S_2$ ).

Diese Verbindung entsteht durch Oxydation des Dithiohydrochinons bei der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder von alkalischer Ferricyankaliumlösung, und ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, sowie auch in concentrirten Säuren. Sie kann daher zum Zwecke der Analyse nur durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Eisessig gereinigt werden. Die Verbindung verkohlt auf  $300^{\circ}$  erhitzt, ohne zu schmelzen.

0,2190 Grm. Substanz gaben 0,7307 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4S_2$ :
S	45,82	45,71 %.

Diesem Disulfide kommt jedenfalls wohl eine höhere Molekularformel als  $C_6H_4S_2$  zu. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es wieder zu Dithiohydrochinon reducirt, das nach dem Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt, und aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, farblosen Tafeln von unangenehmem Geruch gewonnen wird.

#### 5. Ueberführung des Dimethylparaphenyldiamins in Dimethylparaamidothiophenol.

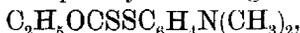
Dimethylparaamidodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Schecker.)

Lässt man eine durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Dimethylparaphenyldiamin erhaltene Lösung von Dimethylparaamidodiazobenzolchlorid zu einer auf  $70^{\circ}$  erwärmten wässrigen Lösung von xanthogensaurem Kalium langsam hinzufliessen, so entsteht unter Stickstoffentwicklung ein sich schnell dunkel färbendes Oel, das mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verdunsten des Aethers zu seiner Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wird. Wird die so erhaltene dunkelrothe Lösung mit Aether wiederholt durchgeschüttelt, so geht der entstandene Xanthogensäureester

in die ätherische Lösung über, während die Verunreinigungen von der Säure zurückgehalten werden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den entstandenen

Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester,



als ein hellgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die erhaltenen Krystalle werden sorgfältig abgepresst, und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheiden sich grosse, hellgelb gefärbte Krystalle aus, die in Wasser unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, und bei  $54,5^\circ$  schmelzen.

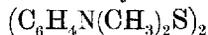
1. 0,2334 Grm. Substanz gaben 0,4693 Grm. Kohlensäure und 0,1357 Grm. Wasser.

2. 0,4135 Grm. Substanz gaben 22,0 Ccm. feuchten Stickstoff, bei  $25,5^\circ$  und 754 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}$ :
C	54,84	—	54,72 %
H	6,46	—	6,22 „
N	—	5,87	5,81 „

Der Ester besitzt schwach basische Eigenschaften, und löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen auf, aus denen jedoch durch Zusatz von viel Wasser die Base in Form eines Pulvers wieder ausgeschieden wird.

Die Ausbeute an diesem Xanthogensäureester beträgt  $55\%$  der Theorie. Durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali, Natriumsulfid, Ammoniak, oder am besten Anilin, wird der Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester verseift, und in Tetramethylamidophenyldisulfid,



übergeführt. (Die näheren Angaben über die Gewinnung dieses Disulfides, sowie seine Eigenschaften siehe unten.)

Wird das Disulfid mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es zu

Dimethylparaamidothiophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SH}$ , reducirt, das durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff zunächst entzinnt, dann aus dem zur Trockne gebrachten salzsauren Salze durch Sodalösung abgeschieden, und mit Aether ausgeschüttelt wird. Zur weiteren Reinigung wird das nach dem

Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelbe Oel in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat in das Bleisalz übergeführt, welches zunächst als voluminöse, blutkuchenartige Masse erhalten wird, die langsam beim Stehen, schnell beim Kochen mit Alkohol in mennigfarbene Krystallblättchen übergeht. Wird dieses Bleisalz in wasserfreiem Aether suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirt, so geht bei 259°—260° das Dimethylamidothiophenol als hellgelbe Flüssigkeit über. Allerdings aber ist eine jede Destillation, auch im luftverdünnten Raume und in Wasserstoffstrom, mit grossen Verlusten verbunden. Der so erhaltene Körper erstarrt in einer Kältemischung, und schmilzt bei 28,5°.

1. 0,2652 Grm. Substanz gaben 0,6092 Grm. Kohlensäure und 0,1800 Grm. Wasser.

2. 0,4387 Grm. Substanz gaben 38,85 Cem. feuchten Stickstoff bei 26° und 758 Mm. Druck.

3. 0,2553 Grm. Substanz gaben 0,3898 Grm. Baryumsulfat.

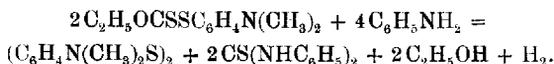
	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{11}NS$ :
C	62,65	—	—	62,69 %
H	7,54	—	—	7,20 „
N	—	9,11	—	9,17 „
S	—	—	20,98	20,93 „

Die Verbindung ist identisch mit dem von Merz und Weith<sup>1)</sup> aus dem Dithiodimethylanilin oder Tetramethylamidophenyldisulfide durch Reduction erhaltenen Dimethylamidothiophenol (siehe unten). Dasselbe zeigt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, und oxydirt sich an der Luft sehr leicht wieder zum Dithiomethylanilin.

Tetramethylamidophenyldisulfid,  $(C_6H_4.N(CH_3)_2.S)_2$ .

Beim Erhitzen mit Alkalien, oder am besten mit einer alkoholischen Lösung von Anilin auf 200°, wird, wie schon erwähnt, der Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester verseift, und in das Tetramethylamidophenyldisulfid übergeführt. Daneben entsteht symmetrischer Diphenylsulfoharnstoff. Die Umsetzung verläuft mithin nach folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> Ber. 19, 1575.



Das erhaltene Reactionsprodukt scheidet auf Zusatz von wenig Wasser einen festen Körper aus, der abfiltrirt und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt wird. Nach nochmaligem Auflösen in wenig concentrirter Salzsäure, Ausscheiden mittelst Natronlauge, und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Disulfid in gelben, lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmelzpt.  $118^\circ$  erhalten. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem von Merz und Weith<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin erhaltenen Dithiodimethylanilin.

Die Verbindung ist nur so schwach basisch, dass aus ihrer Lösung in Säuren durch viel Wasser die freie Base wieder abgeschieden wird.

Die Identität der Verbindung wurde überdies noch durch die Analyse festgestellt:

1. 0,2085 Grm. Substanz gaben 0,4817 Grm. Kohlensäure und 0,1324 Grm. Wasser.

2. 0,2053 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $15^\circ$  und 750 Mm. Druck.

3. 0,1316 Grm. Substanz gaben 0,2056 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ :
C	63,01	—	—	63,10 %
H	7,06	—	—	6,58 „
N	—	9,28	—	9,23 „
S	—	—	21,46	21,07 „

Durch Zinn und Salzsäure wird, wie schon Merz und Weith a. a. O. mittheilen, das Dithiodimethylanilin zum Dimethylamidothiophenol (siehe oben) reducirt.

Der bei der Verseifung des Dimethylparaamidophenyl-xanthogensäureäthylesters neben dem Dithiodimethylanilin entstehende Diphenylsulfoharnstoff verbleibt nach dem Auskrystallisiren der ersteren Verbindung in der alkoholischen Mutterlauge, und kann durch fractionirte Destillation der Lösung, sowie darauffolgendes Umkrystallisiren des erkalteten festen Destillates aus Alkohol in glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpt.  $144^\circ$

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1571.

gewonnen werden. Die Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem symmetrischen Diphenylsulfoharnstoff.

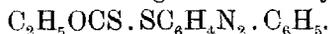
### 6. Ueberführung des Amidoazobenzols in Azobenzoldisulfid.

Azobenzoldiazosulfat und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von R. Ehrhardt.)

Pastenförmiges Amidoazobenzolsulfat des Handels wird mit salpetrigsaurem Natrium diazotirt. Lässt man sodann eine wässrige Lösung des erhaltenen Diazosulfates auf eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung der

Azobenzolxanthogensäureäthylester,



Derselbe bildet zunächst eine wachsartige Masse, wird aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin in prächtig zinnoberrothen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt  $65^\circ$  gewonnen.

1. 0,1797 Grm. Substanz gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und 0,0767 Grm. Wasser.

2. 0,1937 Grm. Substanz gaben 16 Cem. feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 746 Mm. Druck.

3. 0,1312 Grm. Substanz gaben 0,2059 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$ :
C	59,81	—	—	59,69 %
H	4,74	—	—	4,65 „
N	—	9,36	—	9,32 „
S	—	—	21,57	21,26 „

Durch Behandeln mit Schwefelammonium, in alkoholischer Lösung in der Wärme, wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester in Anilin und Paraamidophenylxanthogensäureäthylester (siehe oben) zerlegt.

Wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester mit alko-  
holischem Kali verseift, so wird statt des zu erwartenden, an-  
scheinend wenig beständigen Thioazobenzols sofort das

Azobenzoldisulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2$ , gebildet.

Um diese Verbindung völlig rein zu erhalten, ist es zweck-  
mässig, nach beendigter Verseifung den nach dem Abdestil-

liren des Alkohols hinterbleibenden Rückstand noch kurze Zeit zur Entfernung etwa noch vorhandenen Thioazobenzols mit rothem Blutlaugensalze zu erwärmen. Das Disulfid scheidet sich als gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und in Benzol-lösung kurze Zeit mit Thierkohle gekocht wird. Man erhält so das Disulfid in gelb gefärbten Blättchen, vom Schmelzp. 162°.

1. 0,1832 Grm. Substanz gaben 0,4529 Grm. Kohlensäure und 0,0751 Grm. Wasser.

2. 0,1784 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 748 Mm. Druck.

3. 0,1804 Grm. Substanz gaben 0,1952 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{24}H_{18}N_4S_2$ :
C	67,42	—	—	67,55 %
H	4,55	—	—	4,23 „
N	—	13,30	—	13,17 „
S	—	—	14,88	15,07 „

Verschiedene Versuche, die angestellt wurden, um entweder durch Verseifung des Azobenzolxanthogensäureesters zu dem Thioazobenzol zu gelangen, oder diese Verbindung durch Reduction aus dem Azobenzoldisulfide darzustellen, hatten keinen Erfolg.

#### 7. Ueberführung des Benzidins und o-Tolidins in Diphenyl-, resp. o-Ditolyldisulphydrat.

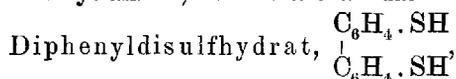
##### Schwefelsaures Tetrazodiphenyl und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Benzidinsulfat — es kann zu den nachstehend beschriebenen Versuchen das in Pastenform im Handel vorkommende Salz zweckmässig verwandt werden — wird durch Behandeln mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Tetrazodiphenylsulfat umgewandelt. Lässt man die möglichst neutrale Lösung dieses Salzes in eine verdünnte (ca. 4procent.) und auf etwa 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium tropfenweise einfließen, so entsteht zunächst ein röthlichgelber Niederschlag, der sich in der warmen Lösung unter Entweichen von Stickstoff sofort in ein braunes Oel umwandelt. Führt man diese Reaction in der Kälte aus, so gelingt es, kleine

Mengen der zuerst entstandenen festen Verbindung zu isoliren, die sich in Alkohol und Aether leicht löst, und beim Verdunsten dieser Lösungsmittel als orangefarbene, krystallinische Masse zurückbleibt. Diese Verbindung ist aber so leicht zersetzlich, dass schon bei der Bildung von nur 1—2 Grm. derselben auch in der Kälte und in Wasser eine gewaltsame Explosion eintritt. Es ist deswegen nicht möglich, dieses erste Reactionsprodukt näher zu untersuchen.

Das aus diesem vorübergehend entstandenen Körper bei 70° in glatter Weise sich bildende Oel wird beim Erkalten fest, und kann leicht nach dem Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit in Benzol gelöst werden. Zur weiteren Reinigung wird sodann die Benzollösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und das Benzol abdestillirt. Das hinterbleibende braune Oel, das jedenfalls wohl den Aethylxanthogensäureester des Diphenyls darstellt, kann weder zum Krystallisiren gebracht, noch unzersetzt destillirt werden; und es bleibt daher nur übrig, das so erhaltene Rohprodukt zum Zwecke seiner Ueberführung in das Thiophenol sofort zu verseifen. Diese Verseifung geschieht am besten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Oeles mit Aetzkali. Nach mehrstündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, und mit Salzsäure angesäuert. Es entweicht Kohlenoxysulfid, und wird ein dicker, brauner Niederschlag gefällt, der zu seiner ferneren Reinigung nochmals in Alkali gelöst, und mit Knochenkohle gekocht wird. Der aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure neuerdings gefällte, heller gefärbte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, in heissem Alkohol gelöst, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser rein weiss wieder ausgefällt. Wird dieser Niederschlag mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das

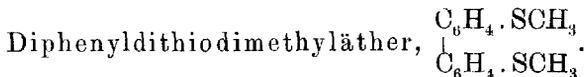


in glänzenden, silberweissen Blättchen vom Schmelzp. 176°. Der Körper erwies sich als völlig identisch mit dem von Gabriel und Deutsch<sup>1)</sup> durch Reduction des Diphenyldisulfon-

<sup>1)</sup> Ber. 13, 390.

säurechlorides erhaltenen Diphenyldisulphydrat. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Versuche, durch Oxydation des Diphenyldisulphydrates etwa zu einem Disulfide zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Zwar entsteht sowohl durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft schon auf die alkoholische Lösung des Diphenyldisulphydrates, und noch schneller auf die alkalische Lösung, ein in Alkohol unlösliches, amorphes, farbloses Pulver; und die gleiche Verbindung wird auch augenblicklich erhalten bei der Einwirkung von Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat. Aber das erhaltene Oxydationsprodukt, das beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt, ohne zu schmelzen, ist in keinem der üblichen Lösungsmittel, und ebenso wenig auch in Anilin oder in Nitrobenzol löslich, und widersteht ebenso auch der Einwirkung aller Reductionsmittel. Erst nach langem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden Spuren von Diphenyldisulphydrat zurückgebildet. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers musste daher abgesehen werden.



Dieser entsteht beim Einleiten von Chlormethyl in die alkoholische Lösung von Diphenyldisulphydrat (1 Mol.) und Aetzkali (2 Mol.), oder beim Erhitzen dieser Lösung mit Jodmethyl (2 Mol.). Es scheiden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlages aus, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält den Aether so in zarten, schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 184°.

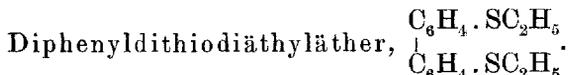
Die Analyse, die durch Erhitzen der Substanz mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumchromat vorgenommen wurde, ergab Folgendes:

0,1745 Grm. Substanz gaben 0,4364 Grm. Kohlensäure und 0,0964 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$ :
C	68,20	68,25 %
H	6,13	5,70 „

Mit dem Ergebnisse dieser Analyse steht auch im Einklange, dass diese Verbindung als neutraler Aether sich in

Kalilauge nicht auflöst, und in alkoholischer Lösung die für die Mercaptane charakteristische Fällung mit Bleiacetat nicht giebt.



Der Diäthyläther entsteht in ganz analoger Weise wie der Dimethyläther, beim Erhitzen einer alkoholisch-alkalischen Lösung des Diphenyldisulphhydrates mit Bromäthyl. Die alsbald ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und so schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp.  $135^\circ$  gewonnen. Die auch in Aether und Benzol lösliche Verbindung ist unlöslich in Kalilauge, und giebt mit Bleiacetat keine Fällung, verhält sich aber ganz wie der neutrale Dimethyläther.

0,2260 Grm. Substanz gaben 0,5824 Grm. Kohlensäure und 0,1430 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$ :
C	70,39	70,03 %
H	7,03	6,58 „

Es ist eigenthümlich, dass, während die Bildung dieser Alkyläther des Diphenyldisulphhydrates so leicht erfolgt — erheblich leichter z. B. als die Bildung des Aethyläthers des Thiophenols, der sich erst beim Erhitzen des Thiophenolnatriums mit Jodäthyl auf  $120^\circ$  bildet — die Bildung von Säureestern, durch Behandeln des Diphenyldisulphhydrates mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, nicht möglich war.

#### Tetrazoditolylsulfat und äthylxanthogensaures Kalium.

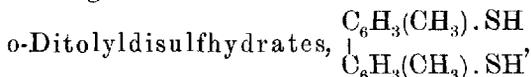
(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Die Ueberführung des Orthotolidins in das Orthoditolyl-disulphhydrat erfolgt in gleicher Weise wie die Bildung des Diphenyldisulphhydrates aus dem Benzidin.

Pastenförmiges o-Tolidinsulfat des Handels wird zunächst durch Natriumnitrit diazotirt, und die erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung sodann tropfenweise zu einer auf  $70^\circ$ — $75^\circ$  erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium hinzugefügt. Es bildet sich auch hier zunächst ein gelber Nieder-

schlag, der sich aber sofort unter Entweichen von Stickstoff in ein braunes Oel umwandelt. Eine Isolirung des Zwischenproduktes ist wiederum wegen der grossen Explosionsfähigkeit desselben nicht möglich.

Das Rohprodukt wird in Benzol gelöst, mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen; die Benzollösung durch Chlorcalcium getrocknet, und das Benzol abdestillirt. Da das hinterbleibende dickflüssige, braune Oel nicht unzersetzt destillirt werden kann, auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, so wurde es sofort durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rohprodukt wird sodann zu seiner Reinigung in Wasser gelöst, von einem ungelösten Rückstande abfiltrirt, durch Ansäuern mit Essigsäure zunächst als gelbbrauner Niederschlag ausgefällt, dann aber durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Knochenkohle gereinigt, und nun durch Essigsäure als schwach gelblicher Niederschlag erhalten. Da indessen beträchtliche Mengen des entstandenen



noch in der Lösung verbleiben, so ist es zweckmässig, das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage mit Bleiacetat zu versetzen, wodurch das Bleisalz als gelbbrauner Niederschlag ausgefällt wird. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgeschlämmt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das aus der erwärmten Lösung abgeschiedene Bleisulfid wird abfiltrirt, und aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung das Ditolyldisulhydrat schliesslich in schönen, gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 113° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie auch in Kalilauge, und giebt mit Bleiacetat einen dunkelgelben Niederschlag.

0,2062 Grm Substanz gaben 0,5169 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$ :
C	68,36	68,25 %
H	6,22	5,70 „

Das o-Ditolyldisulhydrat wird schon durch den Sauerstoff der Luft in ein nicht weiter untersuchtes unlösliches, beim

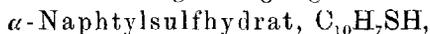
Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlendes Oxydationsprodukt übergeführt. Bei der Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl auf die alkalische Lösung des o-Ditolyldisulphydrates entsteht alsbald ein reichlicher Krystallbrei, der aus Alkohol umkrystallisirt, zarte, buschartig vereinigte Nadelchen vom Schmelzpt.  $118^{\circ}$  bildet, die in Kalilauge unlöslich sind, und mit Bleiacetat keinen Niederschlag geben. Offenbar liegt hier der neutrale Methyläther des o-Ditolyldisulphydrates vor. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

### 8. Ueberführung des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylamins, sowie der Naphtylaminsulfonsäuren in die entsprechenden Mercaptane.

#### $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Süllwald.)

Lässt man  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid auf xanthogensaures Kalium einwirken, so entsteht der  $\alpha$ -Naphtylester der Xanthogensäure als eine dunkel gefärbte, eigenthümlich riechende, schwerflüssige Masse, die zunächst zur Entfernung nebenbei entstandenen  $\alpha$ -Naphtols in ätherischer Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt, dann nach dem Abdestilliren des Aethers sofort durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift wird. Nach beendigter Umsetzung wird der Alkohol abdestillirt, vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert, und das erhaltene schmutziggelbe Produkt mit Wasserdämpfen übergetrieben, nachdem vorher Zinkstaub zur Reduction etwa entstandenen Naphtyldisulfides zur sauren Lösung hinzugefügt. Das



wird auf diese Weise als ein farbloses, widerlich riechendes Oel erhalten, das unter Zersetzung bei  $285^{\circ}$  siedet. (Die Ausbeute beträgt  $35\%$ — $40\%$  des angewandten Naphtylamins.) In alkoholischer Lösung giebt das  $\alpha$ -Thionaphtol mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, und oxydirt sich beim längeren Stehen an der Luft zu  $\alpha$ -Naphtyldisulfid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schmutziggrüner Farbe gelöst; auf der Haut ruft es Blasen hervor. Die Verbindung ist identisch

mit dem von Schertel<sup>1)</sup> und von Maikopar<sup>2)</sup> untersuchten  $\alpha$ -Thionaphtol.

$\alpha$ -Naphtyldisulfid,  $(C_{10}H_7 \cdot S)_2$ .

Das  $\alpha$ -Naphtylsulhydrat wird leicht, schon durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak oder mit verdünnter Natronlauge, in das  $\alpha$ -Naphtyldisulfid übergeführt. Das Disulfid krystallisirt aus Alkohol in länglichen Blättchen, aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $91^\circ$ .

0,1950 Grm. Substanz gaben 0,2930 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$ :
S	20,65	20,15 %.

Beim Behandeln mit reducirenden Mitteln wird das  $\alpha$ -Naphtylsulhydrat zurückgebildet.

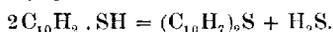
$\alpha$ -Naphtylsulfid,  $(C_{10}H_7)_2S$ .

Nach den Angaben von Schertel (a. a. O.) soll das aus  $\alpha$ -Naphtholsulfonsäurechlorid durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure erhaltene  $\alpha$ -Thionaphtol bei  $285^\circ$  unzersetzt destilliren. Allerdings geht auch anfangs bei dieser Temperatur eine kleine Menge des Thionaphtols unverändert über, dann aber tritt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein, und die Temperatur sinkt schnell. Erhitzt man nun so lange, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, so geht eine kleine Menge eines gelben, in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Oeles über. Werden diese Krystalle, oder das in dem Kolben verbliebene schwarz gefärbte Rohprodukt, in Benzol gelöst, und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt, so erhält man reinweisse Nadeln vom Schmelzp.  $107^\circ$ , die in Eisessig und Benzol leicht löslich, in Alkohol schwer löslich sind.

0,2002 Grm. Substanz gaben 0,1683 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$ :
S.	11,57	11,20 %.

Es hat sich also hier in der That  $\alpha$ -Naphtylsulfid nach folgender Gleichung gebildet:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. **132**, 91.

<sup>2)</sup> Z. Chem. **1869**, 711.

Dieselbe Verbindung ist bereits früher von H. E. Armstrong<sup>1)</sup> durch Destillation von  $\alpha$ -naphtalinsulfonsaurem Kalium mit Schwefelcyankalium erhalten worden. (Nach den Angaben dieses Forschers soll der Schmelzp. bei 100° liegen.)

Durch Oxydation kann das  $\alpha$ -Naphtylsulfid in  $\alpha$ -Naphtylsulfon,  $(C_{10}H_7)_2SO_2$ , übergeführt werden.

Zu dem Zwecke löst man das  $\alpha$ -Naphtylsulfid in Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade, und lässt eine Lösung einer berechneten Menge von Kaliumpermanganat tropfenweise hinzutreffen. Sodann wird der Eisessig zur Hälfte abdestillirt, mit Wasser verdünnt, und die erhaltene braune, harzige Masse durch Kochen der Benzollösung mit Thierkohle gereinigt. Da den so erhaltenen kleinen, zarten Nadeln noch immer harzige Nebenprodukte anhaften, so müssen dieselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol und Abwaschen der erhaltenen Krystalle mit wenig kaltem Benzol völlig gereinigt werden. Man erhält so schliesslich das Sulfon in kleinen, harten, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 166°, die schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und Ligroin sind.

0,1513 Grm. Substanz gaben 0,1138 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_2$ :
S	10,34	10,06 %.

Nach den Angaben von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> soll beim Erhitzen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° neben anderen Produkten  $\alpha$ -Naphtylsulfon erhalten werden. Ihre Angaben über den Schmelzp. (123°) dieser Verbindung weichen indessen erheblich von dem oben mitgetheilten ab.

#### $\alpha$ -Diazonaphtalinsulfonsäure und äthylxanthogensaures Kalium.

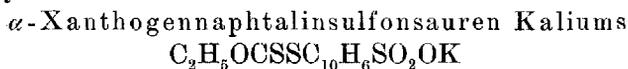
(In Gemeinschaft mit O. Stüllwald bearbeitet.)

Beim Zusammenbringen einer Lösung von  $\alpha$ -Diazonaphtalinsulfonsäure (aus Naphtionsäure und Natriumnitrit) in wenig Wasser mit einer concentrirten Lösung von xanthogensaurem Kalium findet in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen

<sup>1)</sup> Ber. 7, 407.

<sup>2)</sup> Das 9, 683.

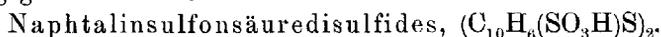
unter Stickstoffentwicklung eine Umsetzung statt, und beim Erkalten scheiden sich aus der dunkelrothen Lösung kleine, bräunliche Blättchen aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahezu farblos erhalten werden. Die Analyse des hier entstehenden



ergab folgendes:

0,2507 Grm. Substanz gaben	0,0584 Grm. Kaliumsulfat.
Gefunden:	Berechnet für $KC_{19}H_{11}S_3O_4$ :
K 10,45	10,68 %.

Die  $\alpha$ -Thionaphtolsulfonsäure wurde nicht dargestellt; dagegen aber ein Salz des



Das Kaliumsalz dieser Säure, die in freiem Zustande nicht dargestellt wurde, entsteht beim Kochen des xanthogen- $\alpha$ -naphtalinsulfonsauren Kaliums mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Aetzkali. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird durch Essigsäure ein weingelber Niederschlag ausgefällt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, undeutlichen Blättchen erhalten wird.

0,2436 Grm. Substanz gaben	0,0766 Grm. Kaliumsulfat.
Gefunden:	Berechnet für $K_2C_{20}H_{12}S_4O_6$ :
K 14,12	14,06 %.

Mit Bleiacetat versetzt giebt die Lösung des Kaliumsalzes einen weissen, in Wasser leicht löslichen, amorphen Niederschlag des Bleisalzes.

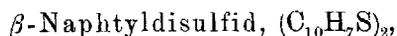
Beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird das Kaliumsalz des Disulfides anscheinend in das Zinksalz der  $\alpha$ -Thionaphtolsulfonsäure übergeführt; das Salz wurde aber nicht weiter untersucht; und ebenso wenig die freie  $\alpha$ -Thionaphtolsulfonsäure, die ausserordentlich leicht sich zu oxydiren scheint, dargestellt (vergl. die Eigenschaften der  $\beta$ -Thionaphtolsulfonsäure).

$\beta$ -Diazonaphtalinchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Süllwald.)

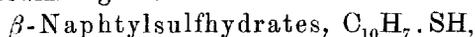
Beim langsamen Eintragen einer nur schwach sauren Lösung von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid (erhalten durch Einwirken

von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin) in eine auf 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoff ein schwarzes, schwerflüssiges, durch einen festen rothgefärbten Körper verunreinigtes Oel ab, dessen Reinigung nicht möglich, und das daher sofort durch alkoholisches Kali verseift wird. In der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen, mit Wasser versetzten, und vorsichtig angesäuerten Lösung erzeugt Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag, ein Zeichen, dass ein Thiophenol in der Lösung enthalten. Der grösste Theil des Rückstandes aber besteht aus



das sich sofort durch Oxydation des zuerst entstandenen  $\beta$ -Naphthylsulfhydrates gebildet hat.

Zur Gewinnung des



wird das bei der Verseifung des Xanthogensäureesters erhaltene Rohprodukt mehrere Stunden mit Zinkstaub und Salzsäure gekocht, und das erhaltene  $\beta$ -Thionaphtol mit Alkohol ausgezogen. Dasselbe krystallisirt aus ätherischer Lösung in kleinen, unscheinbaren Blättchen vom Schmelzp. 75°, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelgrüner Farbe auf. Es besitzt einen widerlichen, lang anhaftenden Geruch, und ist identisch mit dem von Maikopar<sup>1)</sup> und von Billeter<sup>2)</sup> untersuchten  $\beta$ -Thionaphtol.

Werden berechnete Mengen einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Thionaphtol und von Diazobenzolsulfonsäure unter guter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist, indessen nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analyse dieser sehr leicht zersetzlichen Verbindung ergab Zahlen, welche angenähert mit den für die Formel eines thionaphtolazobenzolsulfonsauren Natrons,



geforderten Werthen übereinstimmen.

1. 0,1191 Grm. Substanz gaben 0,2324 Grm. Kohlensäure und 0,0419 Grm. Wasser.

<sup>1)</sup> Z. Chem. 1869, 711.

<sup>2)</sup> Ber. S, 463.

2. 0,3871 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 753 Mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	NaC <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
C	53,21	—
		52,42 %
H	3,89	—
		3,01 „
N	—	7,78
		7,67 „

Wird die Lösung des Natriumsalzes angesäuert und aufgekocht, so zerfällt dieses Salz unter Entweichen von Stickstoff in  $\beta$ -Thionaphtol und phenolsulfonsaures Natron.

$\beta$ -Naphthyldisulfid, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>S)<sub>2</sub>.

Das Hauptprodukt der Verseifung des durch Einwirkung von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid auf xanthogensaures Kalium erhaltenen Xanthogensäureesters ist, wie schon erwähnt, das  $\beta$ -Naphthyldisulfid, das durch sofortige weitere Oxydation des vorher entstandenen  $\beta$ -Thionaphtols sich bildet. Die Verseifung kann am besten durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, oder aber auch beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure, oder mit einer alkoholischen Lösung von Anilin bewirkt werden. Im letzteren Falle entsteht nebenher Diphenylthioharnstoff, CS(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. In reinem Zustande ist das  $\beta$ -Naphthyldisulfid völlig geruchlos, und bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 136°—137°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

1. 0,1255 Grm. Substanz gaben 0,3460 Grm. Kohlensäure und 0,0534 Grm. Wasser.

2. 0,0957 Grm. Substanz gaben 0,1439 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> :
C	75,19	—
		75,43 %
H	4,73	—
		4,40 „
S	—	20,68
		20,17 „

Die Verbindung ist identisch mit dem von Billeter<sup>1)</sup> aus dem  $\beta$ -Naphthylrhodanide C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.SCN durch Behandeln mit Natriumamalgam erhaltenen  $\beta$ -Naphthyldisulfide, wenn auch nach Billeter's Angabe der Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 132°, liegt.

Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird das

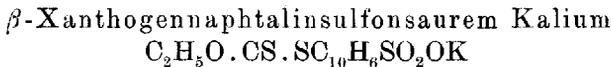
<sup>1)</sup> Ber. 8, 463.

$\beta$ -Naphtyldisulfid, wie schon erwähnt, leicht zum  $\beta$ -Naphtylsulfhydrat,  $C_{10}H_7SH$ , reducirt.

$\beta$ -Diazonaphthalinsulfonsäure und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von O. Süllwald untersucht.)

Lässt man eine concentrirte wässrige Lösung von  $\beta$ -Diazonaphthalinsulfosäure (aus  $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfosäure) auf eine concentrirte Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken, so tritt schon in der Kälte eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose, glänzende Blättchen von



aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten werden. (Die Ausbeute beträgt 40% der angewandten Diazonaphthalinsulfonsäure.)

1. 0,1664 Grm. Substanz gaben 0,2628 Grm. Kohlensäure und 0,0466 Grm. Wasser.

2. 0,1417 Grm. Substanz gaben 0,2737 Grm. Baryumsulfat.

3. 0,1429 Grm. Substanz gaben 0,0338 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$KC_{13}H_{11}S_3O_4$ :
C	43,07	—	—	42,58 %
H	3,11	—	—	3,01 „
S	—	26,55	—	26,25 „
K	—	—	10,62	10,68 „

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kaliumsalz beim Erwärmen mit blauer Farbe auf.

$\beta$ -Thionaphtolsulfonsäure.

Die freie Säure kann nicht gewonnen werden, weil sie sich ausserordentlich leicht an der Luft oxydirt. Auf folgende Weise kann aber ihr Zinksalz dargestellt werden.

Erhitzt man das  $\beta$ -xanthogennaphthalinsulfonsaure Kalium mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali ungefähr eine Stunde lang, so scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols, und beim Ansäuern mit Essigsäure, ein grauweißer

Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine farblose, scheinbar krystallinische Masse bildet, und das Kaliumsalz des  $\beta$ -Naphtalinsulfonsäuredisulfides (siehe unten) darstellt. Erhitzt man dieses Kaliumsalz einige Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das

$\beta$ -thionaphtolsulfonsäure Zink,  $(C_{10}H_6(SH)SO_3)_2Zn$ , in ausserordentlich glänzenden, durchsichtigen Schuppen ab, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich sind.

0,2447 Grm. Substanz gaben 0,0463 Grm. Zinksulfid.	
Gefunden:	Berechnet für $ZnC_{20}H_{14}S_4O_6$ :
Zn 12,67	11,97 %.

Mit Bleiacetat giebt die wässrige Lösung des Salzes einen orangefarbenen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es, wie alle Abkömmlinge der  $\beta$ -Thionaphtolsulfonsäure, mit intensiv blauer Farbe gelöst.

$\beta$ -Naphtalinsulfonsäuredisulfid  $(C_{10}H_6(SO_2OH)S)_2$ .

Die Gewinnung des Kaliumsalzes dieses Disulfides ist bereits oben erwähnt. Um aus diesem Salze das Disulfid selbst zu gewinnen, wird das Kaliumsalz kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, und die tiefrothviolette Lösung so weit im Vacuum eingedampft, bis sich eine genügende Menge einer braunweissen Substanz abgeschieden hat. Dieselbe erweist sich noch als kaliumhaltig, und muss daher noch einmal mit verdünnter Salzsäure erwärmt werden. Man erhält auf diese Weise das Disulfid in fast farblosen, wenig ausgebildeten Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

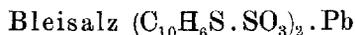
0,1991 Grm. Substanz gaben 0,3834 Grm. Baryumsulfat.	
Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_4O_6$ :
C 26,47	26,84 %.

Die Analyse des schon mehrfach erwähnten Kaliumsalzes,  $(C_{10}H_6(SO_3K)_2S)_2$ , ergab folgende Zahlen:

1. 0,1461 Grm. Substanz gaben 0,2454 Grm. Baryumsulfat.
2. 0,1677 Grm. Substanz gaben 0,2848 Grm. Baryumsulfat.
3. 0,2302 Grm. Substanz gaben 0,0711 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$K_2C_{20}H_{12}S_4O_6$ :
S	23,09	23,34	—	23,12 %
K	—	—	13,87	14,11 „

Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat versetzt, so fällt das



als weisser, amorpher, nur wenig in Wasser löslicher Niederschlag aus.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1682 Grm. Substanz gaben 0,0754 Grm. Bleisulfat.

Gefunden:		Berechnet für $\text{PbC}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{O}_6$ :
Pb	30,61	30,29 %.

## Ueber die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid und Jod auf Natriumisobutylat;

von

A. Gorbhoff und A. Kessler.

### 1. Einwirkung des Natriumisobutylats auf Jodoform.

Bereits im Jahre 1858 zeigte Prof. A. Butlerow<sup>1)</sup>, dass durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform Methylenjodid, Akrylsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{COOH}$  und Aethylmilchsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$  entstehen. Es war nun höchst wahrscheinlich, dass diese beiden in ihrem Moleküle die Gruppe  $\text{C}_3$  enthaltenden Säuren in Folge einer auf diese oder jene Weise stattgefundenen Verbindung der Kohlenstoffgruppen des Aethylats und des Jodoforms entstanden seien. War diese Vermuthung richtig, so mussten durch Einwirkung anderer Alkoholate auf Jodoform die Homologen der Akrylsäure einerseits, und Aethersäuren der Milchsäurereihe andererseits entstehen.

Der Versuch bestätigte in der That diese Voraussetzung. Bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform erhielten wir<sup>2)</sup> Methylenjodid und Dimethylakrylsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , die zum

<sup>1)</sup> A. Butlerow, Ann. Chim. 53, (1858) 313. Ann. Chem. 114, (1860) 204 u. 118, (1861) 325.

<sup>2)</sup> A. Garbhoff u. A. Kessler, Mélanges phys. chim. 12, 21.