

608. K. A. Hofmann: Neue Bildungsweisen von Thiodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem Laborat. der kgl. Academie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In diesem Bande der Berichte ¹⁾ habe ich unter Anderem gezeigt, dass beim Erhitzen von Schwefel mit einem Gemenge von Anilin und Anilinchlorhydrat auf 175° *p*-Diamidophenylsulfid ²⁾ entsteht, während bei Gegenwart von Wasser und Einhaltung einer niedrigeren Temperatur *p*-Diamidophenylsulfid sich bildet. Sodann habe ich bereits erwähnt, dass durch schliessliches Erhitzen auf 195° Thiodiphenylamin auftritt neben einer Base von complicirterer Zusammensetzung. Es scheint nun dieses Auftreten von Thiodiphenylamin im Widerspruch zu stehen mit der von mir angenommenen Parastellung der Amidogruppen in dem eben erwähnten Diamidophenylsulfid mit dem Schmelzpunkt 85.5°, denn aus dem Chlorhydrate eines *o*-Diamidophenylsulfides wäre die Bildung von Thiodiphenylamin unter Abspaltung von Chlorammon bei höherer Temperatur zu erwarten. Da aber beim Erhitzen des erwähnten Thioanilinchlorhydrates im Kohlensäurestrom unter theilweiser Verkohlung ein Zerfall in Anilin und Schwefelwasserstoff eintritt, ohne dass das unter diesen Umständen beständige Thiodiphenylamin entsteht, so folgt, dass die besagte Bildung des letzteren nicht so einfach erfolgt, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, sondern dass wahrscheinlich sich das im Ueberschuss vorhandene Anilin an der Reaction theilnimmt. Am Schlusse dieser Abhandlung wird ferner gezeigt werden, dass Diamidophenyl-mono- und -disulfide mit verschiedener Stellung der Amidogruppen beim längeren Verschmelzen ihrer Chlorhydrate mit Anilin in gleicher Weise Thiodiphenylamin liefern, so dass dessen Bildung nicht als Beweis für die Orthostellung der Amidogruppen angesehen werden kann.

Man könnte ferner glauben, dass bei dem von mir angegebenen Verfahren das Thiodiphenylamin einfach durch Schwefelung von primär gebildetem Diphenylamin entstände, also im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie Bernthsen ⁴⁾ diesen Körper erhalten hat.

Diese einfache Annahme ist aber unrichtig, da bei der von mir gewählten Reactionstemperatur (190 bis 195°) Diphenylamin nicht oder nur spurenweise gebildet wird ⁵⁾, und da das Gemisch in dem Stadium der Thiodiphenylaminbildung keinen freien Schwefel mehr enthält, sondern nur Thioanilin vom Schmelzpunkt 85.5° neben einer Base von complicirterer Zusammensetzung.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2807 bis 2816.

²⁾ Diese Berichte 27, 2811.

³⁾ Diese Berichte 27, 2813.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 251, 1 ff.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 438.

Zur Darstellung von Thiodiphenylamin werden 150 g Anilin mit 100 g Anilinchlorhydrat und 45 g Schwefel am Rückflusskühler 5 bis 6 Stunden auf 195° erhitzt, bis die Schmelze eine gelbgrüne Färbung zeigt. Das unveränderte Anilin wird nach dem Zusatz von Natronlauge abgeblasen (es entweicht dabei viel Ammoniak), der Rückstand mit 3 bis 4procentiger Salzsäure in der Hitze wiederholt extrahirt. Diese Auszüge enthalten noch geringe Mengen Thioanilin vom Schmelzpunkt 85.5°. Stärkere Salzsäure löst neben einer weiter unten zu besprechenden Base nicht unbeträchtliche Mengen Thiodiphenylamin. Das ungelöst bleibende Harz wird nach dem Digeriren mit Natronlauge mit 1.5 l Aether und 200 ccm Alkohol gelöst und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch Chlorwasserstoffgas das Thiodiphenylamin von einer mitgelösten Base getrennt. Zur vollständigen Reinigung wird nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom sublimirt. Die so erhaltenen farblosen, irisirenden Blättchen geben aus alkoholischer Lösung unter möglichstem Luftabschluss krystallisirt farblose, glas glänzende, papierdünne, grosse Rhomben vom Schmelzpunkt 180°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NS$

Procente: N 7.0, S 16.1.

Gef. » » 7.1, 6.8, » 15.7.

Die braungelbe Lösung in reiner Schwefelsäure war in dünnen Schichten rosa und zeigte ein charakteristisches Absorptionsspectrum, nämlich ein breites Band mit dem Maximum $\lambda = 520$, ein schmales mit $\lambda = 478$ und ein sehr breites mit $\lambda = 461$.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung intensiv grün; durch Amidiren entstand Lauth'sches Violet. Es entsteht also nach dem angegebenen Verfahren das zuerst von Bernthsen aus Diphenylamin und Schwefel in einer Ausbeute von 500 bis 600 g aus 1500 g Diphenylamin erhaltene Thiodiphenylamin. Ich erhielt aus 220 Anilin 50 g dieser Verbindung.

Die meist dunkel gefärbten, durch Fällung der Aetherlösung mit Chlorwasserstoff erhaltenen Harze gehen bei weiterem Erhitzen mit Anilin in Thiodiphenylamin über. Sie bestehen fast ausschliesslich aus der schon mehrfach erwähnten Base, die im reinen Zustande gelb durch Oxydation leicht schmutzig-grün gefärbt wird.

Zur Darstellung dieser Base werden 200 g Anilin mit 60 g Schwefel und 80 g 36procentiger Salzsäure im Kolben ohne Kühler erhitzt, so dass nach einer Stunde ein in die Schmelze eingetauchtes Thermometer 170° zeigt. Innerhalb weiterer 5 Stunden steigert man die Temperatur allmählich auf 200°. Beim Abblasen der mit Natronlauge übersättigten braungelben Schmelze entweicht neben Anilin viel Ammoniak. Als dann wird mehrmals mit heisser 2 bis 3procentiger Salzsäure extrahirt und nach dem Digeriren mit verdünnter Natronlauge mit 1 l Aether gelöst. Man trocknet über Kaliumcarbonat und fällt mit Chlorwasserstoff-

gas das Chlorhydrat als gelbes Pulver. Durch Wiederholung dieser Operation wird alles Thiodiphenylamin entfernt. Das erhaltene Chlorhydrat wird aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von reiner concentrirter Salzsäure und Einengen im Vacuum in gelben Nadeln abgeschieden, die sich an der Luft leicht braun und schliesslich grün färben. Durch Bleisuperoxyd färbt sich die salzsaure alkoholische Lösung intensiv smaragdgrün, dann grünblau und schliesslich reinblau. Englische Schwefelsäure löst direct mit grünstichig blauer Farbe, die beim Erhitzen reinblau wird. Beim Eingiessen der 1 Stunde auf 100° erhitzten Lösung in Wasser entsteht eine prachtvoll rothstichig-blaue Färbung, die durch Natronlauge in Violet übergeht. Die grünliche Färbung, welche die alkoholischen Lösungen beim Stehen an der Luft leicht annehmen, lässt sich durch Zusatz von etwas Zinnchlorür beseitigen. Erwärmt man die Lösung in wenig Eisessig mit ein paar Tropfen rauchender Salpetersäure, reducirt mit Zinnchlorür und entfernt das Zinn durch Zink, so giebt Eisenchlorid eine violette Färbung.

Zur Analyse wurde das aus absolutem Alkohol mit reiner Salzsäure gefällte Chlorhydrat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2S_2Cl_2$.

Procente: N 7.0, S 16.1, Cl 18.0,

Gef. » » 7.3, » 16.3, 16.5, » 17.7, 18.1.

Die freie Base bildet Nadeln und ist wie das Chlorhydrat im festen Zustande wie in Lösung gelb gefärbt und schmilzt aus absolutem Alkohol krystallisirt gegen 120°. Unter siedendem Wasser geschmolzen, erstarrt sie beim Eingiessen in kaltes Wasser zu lebhaft metallglänzenden, messingfarbenen Massen, die aus winzigen Schüppchen bestehen. An der Luft erfolgt sehr schnell Oxydation. Das Moleculargewicht in Benzol wurde zu 352 statt 397 gefunden.

Beim Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Essigsäureanhydrid trat Spaltung ein. Ebenso beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 200°.

Aufschluss über die Constitution gaben folgende Versuche.

10 g der Base wurden mit 40 ccm 36 proc. eiskalter Salzsäure fein zerrieben und mit 200 ccm absolutem Alkohol gemischt in Eiskühlung mit einer conc. Lösung von 4.5 g Natriumnitrit versetzt. Ein Tropfen der Mischung gab mit Resorcin in ammoniakhaltigem Sprit eine intensiv gelbe Lösung, ebenso mit Phenol. Nach 4 stündigem Stehen wurde mit 30 g Kupferpulver zersetzt. Nach dem Erhitzen im Wasserbade wurde die Salzsäure abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Aus dem Filtrate konnten 1.3 g Thiophenol isolirt werden neben einer Substanz, die vermöge ihrer basischen Natur durch Fälln der Aetherlösung mit Chlorwasserstoff als weisses Krystallpulver erhalten

wird. Dieses muss sofort im Vacuum getrocknet werden, da es an der Luft alsbald unter Oxydation verharzt. Im Vacuum trockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}SNCl$.

Procente: N 5.9, S 13.5, Cl 15.0.

Gef. » » 5.8, » 13.6, » 15.4.

In salzsaurem Sprit giebt der Körper auf Zusatz von wenig Bleisuperoxyd einen grünen Niederschlag. Schwefelsäure löst mit prächtig grüner Farbe.

Zersetzt man die Diazoverbindung einfach durch Kochen mit absolutem Alkohol, so tritt kein Thiophenolgeruch auf, wohl aber sobald man Zinnchlorür zufügt. Es ist also zur Bildung von Thiophenol ein starkes Reductionsmittel erforderlich; im oben erwähnten Falle spielt wohl das Kupferchlorür diese Rolle.

In dem basischen Spaltungsproducte kann nun der Stickstoff nur als Imidgruppe enthalten sein, da eine Amidogruppe durch die angewandte Methode entfernt worden wäre. Die Bildung eines Chlorhydrates beweist zudem, dass der Stickstoff nicht tertiär an Phenyl gebunden sein kann. Aus der Bildung von Thiophenol folgt ohne weiteres, dass in der ursprünglichen Substanz zwei Schwefelatome an einander gebunden sind, sodass deren Constitution sich ausdrücken lässt durch



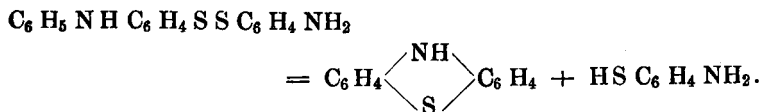
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gelang die Spaltung in zwei Körper, von denen der eine in sehr verdünnter wässriger Salzsäure unlöslich mit dem vorhin besprochenen basischen Spaltungsproduct der Diazoverbindung identisch ist, der andere in verdünnter Salzsäure lösliche aber sich als *p*-Amidothiophenol erwies.

Die Entstehung des Monophenyldiamidophenyldisulfids wird klar, wenn man bedenkt, dass unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zuerst *p*-Diamidophenyldisulfid, $H_2NC_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, sich bildet, wie ich dies früher gezeigt habe¹⁾. Dies spaltet bei der höheren Temperatur mit dem Anilinchlorhydrat Chlorammon ab, analog der bekannten Darstellung von Diphenylamin, wenngleich hier der Process schon bei 190° verläuft.

Beim starken Erhitzen der freien Base erfolgt Zerfall in Anilin, Thiodiphenylamin und Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen des Chlorhydrates mit Anilin auf 170—180° während mehrerer Stunden nimmt die anfänglich grüne Schmelze zum Schlusse unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine prächtig rein blaue Färbung an und enthält alsdann Thiodiphenylamin, 50 pCt. des angewandten Chlorhydrates.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2813.

Dies und die Erwägung, dass bei der Reaction zwischen Anilin, Schwefel und Salzsäure vor der Thiodiphenylaminbildung überwiegend das eben besprochene Monophenyldiamidophenyldisulfid auftritt, berechtigt zu der Annahme, dass das Thiodiphenylamin der Hauptsache nach aus Letzterem entsteht nach folgender Gleichung:



In untergeordneter Weise mag auch das Thioanilin vom Schmp. 85.5° sich an der Thiodiphenylaminbildung betheiligen.

Dass der Schwefel in den Amidophenylmono- und -disulfiden einer Wanderung fähig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Vom Chlorhydrat des Thioanilins, Schmp. 85.5°, also des *p*-Diamidophenylsulfides wurden 3 g mit 10 g Anilin zum gelinden Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden färbte sich die Schmelze prächtig blau. Nach 6 Stunden konnten 1.4 g Thiodiphenylamin isolirt werden. Genau denselben Verlauf nahm die Reaction bei Verwendung des Thioanilins Schmp. 105°.

Das Chlorhydrat des *o*-Diamidophenyldisulfides gab nach 3 stündigem Erhitzen mit Anilin auf 180° eine intensiv grüne Färbung, die unter Schwefelwasserstoffentwicklung nach weiteren 5 Stunden in Blau überging. Auch hier konnte Thiodiphenylamin isolirt werden. Es wurden aus 10 g Chlorhydrat 4 g erhalten. Ganz ähnlich verhält sich *p*-Diamidophenyldisulfid.

In allen diesen Fällen hat man anzunehmen, dass zunächst zwischen einer Amidogruppe der verwendeten Thiobase und 1 Mol. Anilin unter Abspaltung von Chlorammon analog der Diphenylaminbildung Reaction erfolgt und dass alsdann ein Wechsel in der Bindungsweise des Schwefels eintritt.

Die intensive Blaufärbung, die wie ersichtlich die Thiodiphenylaminbildung begleitet, rührt von einem schwach basischen Farbstoffe her, der sich in guter Ausbeute durch Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit einem Gemenge von Anilin und Anilinchlorhydrat erhalten lässt. Ich werde hierüber in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Unger weiter berichten.