

Das Dibrommethenylditolylamidin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Schon bei etwa 150° fängt es an sich zu schwärzen, und bei circa 262° zersetzt es sich.

In Benzol ist es unlöslich. Sehr schwer löst es sich in siedendem Chloroform, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Das beschriebene Methenyldi-*m*-tolylamidin stellt das dritte und letzte Isomere dieser Formel vor. Das längst bekannte Methenyldi-*o*-tolylamidin ist wie erwähnt in gleicher Weise von Ladenburg dargestellt worden. Später wurde es von Alfred Senier¹⁾ bei der Destillation des Thioform-*o*-toluids in vacuo beobachtet.

Von demselben Forscher und auf demselben Wege ist auch das Methenyldi-*p*-tolylamidin dargestellt worden²⁾.

München, im Juni 1887.

401. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor 8 Jahren beobachtete A. W. Hofmann³⁾, dass sich beim Erhitzen von Säurederivaten des Anilins mit Schwefel Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans vom allgemeinen Typus:



bilden. Dieselben Verbindungen entstehen, wie ich im vorigen Jahre mittheilte⁴⁾, sehr glatt bei der Oxydation von Thioaniliden mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung. Durch Schmelzen dieser Anhydroverbindungen mit Kali lässt sich, wie Hofmann zeigte, das Orthoamidophenylmercaptan selbst gewinnen, und wir besitzen daher in den erwähnten Reactionen eine Methode, um in ein aromatisches Amin eine zur Amidgruppe in der Orthostellung befindliche SH-Gruppe einzuführen. Die Anwendung dieser Methode auf das α -Naphthyl-

¹⁾ Alfred Senier, diese Berichte XVII, 2294.

²⁾ Alfred Senier, loc. cit. Seite 2296

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223.

⁴⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1067 u. 1811.

amin schien mir aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse zu bieten.

Einige in den letzten beiden Jahren gesammelten Beobachtungen¹⁾ haben gezeigt, dass Condensationen, wie wir sie in der Benzolreihe nur bei Orthoderivaten finden, in der Naphtalinreihe auch bei solchen Disubstitutionsproducten vorkommen, deren beide Substituenten die von Bamberger mit dem Präfix »Peri« bezeichnete Stellung $\alpha_1 = \alpha_1$ einnehmen. Wurde demnach in das α -Naphtylamin nach den erwähnten Reactionen eine SH-Gruppe eingeführt, so konnte dem entstehenden Amidonaphtylmercaptan eine der folgenden Formeln zukommen:



Im ersten Falle bot die erwähnte Reaction ein neues Beispiel für Condensationen in der »Peri-Stellung«; im zweiten Fall entsprach das entstandene Amidonaphtylmercaptan in seiner Constitution völlig demjenigen Amidonaphtol²⁾, welches durch Oxydation in β -Naphthochinon übergeht. Es war nicht unmöglich, dass die Oxydation eines solchen Amidonaphtylmercaptans ähnlich verlaufen und zu Verbindungen aus der noch unbekannten Klasse der »Thiochinone« führen würde.

Aus diesen Gründen habe ich die von mir aufgefundene Methode — Oxydation von substituirten Thioamiden — auf die betr. Derivate des α -Naphtylamins angewandt. Es zeigte sich, dass die α -Thionaphtalide bei der Oxydation ebenso leicht und glatt in Anhydroverbindungen eines Amidonaphtylmercaptans übergehen, wie es früher für die Thioanilide beobachtet wurde. Die Untersuchung des den Anhydroverbindungen zu Grunde liegenden Amidonaphtylmercaptans selbst in Bezug auf seine Constitution ist noch nicht abgeschlossen; ich würde daher die Veröffentlichung meiner Versuche noch hinausgeschoben haben, wenn ich nicht aus dem mir eben zugehenden Heft 9 der Berichte ersehen hätte, dass auch Hr. Prof. A. W. Hofmann³⁾ seine Reaction auf die α -Naphtalide angewandt und so auf anderem Wege zum Theil zu denselben Verbindungen, wie ich, gelangt ist. Um nun Collisionen zu vermeiden, sehe ich mich schon jetzt zu der Mittheilung meiner Resultate veranlasst.

¹⁾ Ekstrand, diese Berichte XVIII, 2881. — Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 237.

²⁾ Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. 211, 36.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XX, 1798.

Darstellung der α -Thionaphthalide.

Die zu meinen Versuchen erforderlichen Ausgangsmaterialien — die α -Thionaphthalide — sind schon von Bernthsen und Trompetter¹⁾ aus Amidinen vermittelst der Schwefelkohlenstoff-Reaction erhalten worden. Sie lassen sich einfacher und mit relativ guter Ausbeute aus den entsprechenden sauerstoffhaltigen Naphtaliden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid darstellen.

α -Thioacetonaphthalid: 5 g α -Acetonaphthalid werden mit 3 g Phosphorpentasulfid kurze Zeit geschmolzen; die erstarrte Schmelze wird zerrieben, mit verdünnter Natronlauge digerirt, und die alkalische Lösung mit Koblensäure gesättigt. Das hierdurch ölig abgeschiedene Thioacetonaphthalid wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben als strahlig-krystallinische Masse. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde es in Form von weissen, gut ausgebildeten Täfelchen vom Schmelzpunkt 110—111° erhalten. Da Bernthsen und Trompetter einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt (95.5° bis 96°) angeben, so wurde das Vorliegen des Thioacetonaphthalids noch durch eine Schwefelbestimmung sicher gestellt.

	Berechnet	Gefunden
S	15.93	15.84

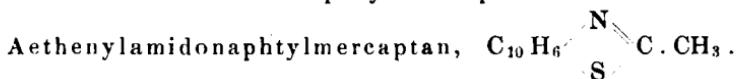
Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. des angewendeten Acetonaphthalids.

α -Thiobenzonaphthalid: Je 2 g α -Benzonaphthalid wurden mit 1 g Phosphorpentasulfid in Reagensröhren vorsichtigt erwärmt bis zum völligen Schmelzen des Gemisches. Der gepulverten Schmelze wird das Thiobenzonaphthalid durch Digestion mit kalter Natronlauge entzogen; aus der Lösung wird es durch Kohlensäure als gelber harziger Niederschlag abgeschieden. Derselbe wird nochmals in Natronlauge gelöst, und die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Das Thioamid scheidet sich nun zunächst in voluminösen amorphen Flocken ab, die sich in der sauren Flüssigkeit bald in einen schweren weissen aus mikroskopischen Säulchen bestehenden Niederschlag verwandeln. Aus Alkohol erhält man es in hübschen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 147.5—148.5° (entsprechend der Angabe von Bernthsen und Trompetter).

Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. vom angewendeten Benzonaphthalid.

¹⁾ Bernthsen und Trompetter, diese Berichte XI, 1760.

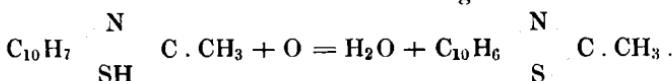
Oxydation der Thionaphthalide zu Anhydroverbindungen
eines Amidonaphthylmercaptans.



Giesst man die alkalische Lösung des Thioacetonaphthalids in die berechnete Menge 20procentiger Kaliumferricyanidlösung, so entsteht sofort milchige Trübung. Am nächsten Tage findet man das Oxydationsprodukt in Form haarfeiner weißer Nadelchen abgeschieden. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in prächtigen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 94.5—95.5°. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$.

Berechnet	Gefunden
S 16.08	16.04 pCt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

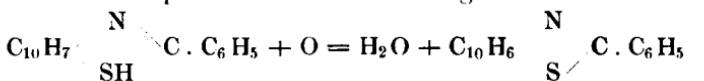


Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der theoretischen.

Die Verbindung, welche höchstwahrscheinlich identisch ist mit dem von A. W. Hofmann¹⁾ beim Erhitzen von α -Acetonaphthalid mit Schwefel als Nebenproduct gewonnenen Körper, besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch; sie ist eine ziemlich starke Base; sie löst sich in warmer verdünnter Salzsäure, und aus der Lösung krystallisiert das Chlorhydrat beim Erkalten in prächtigen farblosen Nadeln; dagegen löst sie sich nicht in verdünnter Essigsäure.



Diese Verbindung wurde in genau derselben Weise durch Oxydation von α -Thiobenzonaphthalid nach der Gleichung:



erhalten. Die Ausbeute betrug 56 pCt. der Theorie.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, kaltem Aether und Benzol leicht löslich, sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 102.5—103°. Die Analysen ergaben:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
S 12.26	12.51	12.60 pCt.
N 5.36	5.55	—

¹⁾ Diese Berichte XX, 1800.

Dieselbe Verbindung erhielt A. W. Hofmann¹⁾ aus α -Benzonaphtalid und Schwefel; er fand den Schmelzpunkt bei 100—101°. Die Verbindung ist eine sehr schwache Base, sie löst sich in heißer concentrirter Salzsäure, und beim Erkalten schiessen lange seiden-glänzende Nadeln an. Diese Nadeln, in welchen A. W. Hofmann die unveränderte Base zu vermuthen scheint, möchte ich doch als ein in Salzsäure schwerlösliches Chlorhydrat ansehen; denn nimmt man sie aus der sauren Lösung heraus und befreit sie durch Absaugen auf einer Thonplatte von der Mutterlauge, so behalten sie noch kurze Zeit ihren Glanz, dann verwittern sie allmählich, indem unter Salzsäureverlust die freie Base entsteht. — Charakteristisch für die Verbindung ist ein Pikrat, welches entsteht, wenn man zu der concentrirten heißen alkoholischen Lösung der Base eine kaltgesättigte, heiße Pikrinsäurelösung zufügt; beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in Rosetten von kleinen orangefarbenen Nadelchen; es lässt sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren und besitzt den Schmelzpunkt 130—131°.

Gewinnung von Amidonaphylmercaptan durch Spaltung seiner Anhydroverbindungen.

Zur Darstellung des den beschriebenen Anhydroverbindungen zu Grunde liegenden Amidonaphylmercaptans zerlegte A. W. Hofmann²⁾ die Oxalylierbindung mit schmelzendem Kali; ich bediente mich der Benzenylverbindung, deren Spaltung ich durch Erhitzen mit starkem alkoholischen Kali im geschlossenen Rohr ausführte. Je 4 g der Benzenylverbindung wurden mit 12 g Aetzkali und circa 15 ccm Alkohol 4 Stunden auf 190—200° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einem weissen Krystallkuchen, der sich in Wasser fast ganz klar auflöst. Diese Lösung enthält das Amidonaphylmercaptan neben Benzoësäure in alkalischer Lösung. Allein infolge der eminenten Oxydationsfähigkeit des Amidonaphylmercaptans ist es mir ebenso wenig, wie A. W. Hofmann gelungen, das Mercaptan selbst in reinem Zustande abzuscheiden. Dagegen gelingt es leicht, ein gut krystallisirendes Oxydationsproduct desselben darzustellen. Leitet man durch obige Lösung andauernd einen Luftstrom, so scheidet sich dieses Product in Gestalt eines grünlichgelben flockigen Niederschlages ab. Derselbe ist in Alkohol zwar ziemlich schwer löslich, aber doch löslich genug, um bequem daraus umkrystallisiert zu werden. Man erhält prächtige, glänzende, grünlichgelbe Blättchen; durch mehrfache Krystallisationen verliert sich der grünliche Stich, und es resultieren reine gelbe Blättchen,

¹⁾ Diese Berichte XX, 1798.

²⁾ Diese Berichte XX, 1802.

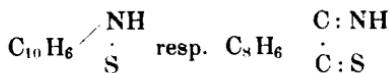
welche bei 131—132° schmelzen, aber stets schon einige Grade vorher erweichen. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₂₀ H ₁₆ N ₂ S ₂	Gefunden
N 8.07	8.17 pCt.
S 18.41	18.95 "

Die Bildung dieser Verbindung ist eine äusserst glatte; man erhält 50 pCt. der angewendeten Benzenylverbindung, entsprechend 75 pCt. der Theorie. Die Verbindung ist eine schwache Base, wie aus folgendem Verhalten ersichtlich ist. Verreibt man sie mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in ein weisses Pulver; fügt man nun aber nur wenige Tropfen Wasser zu, so schlägt die Farbe sofort wieder in Gelb um.

Auch A. W. Hofmann beschreibt ein Oxydationsproduct des Amidonaphylmercaptans, giebt aber an, dass Krystallisationsversuche fehlschlugen, und dass dasselbe keine basischen Eigenschaften besitzt.

Was die Natur des beschriebenen Oxydationsproductes anlangt, so wäre dasselbe bei Voraussetzung eines analogen Oxydationsverlaufs, wie er beim Amidophenylmercaptan beobachtet wurde, als Diamidodinaphyldisulfid: NH₂ · C₁₀H₇ · S · S · C₁₀H₇ · NH₂ anzusprechen; auf diese Formel sind auch oben die theoretischen Procentzahlen berechnet. Allein erinnert man sich der eingangs unter II als möglich hingestellten Formel des Amidonaphylmercaptans, nach welcher sich die Amid- und Sulfhydroxyl-Gruppe desselben in der β -Naphtochinonstellung zu einander befinden würden, so erscheint auch die Constitution eines Thionaphtochinonimids:



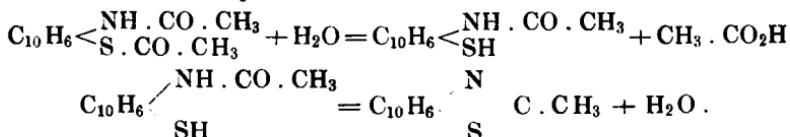
für die neue Verbindung denkbar. Zu Gunsten letzterer Auffassung könnte man die so schwach basische Natur der Verbindung ins Feld führen, welche im Hinblick auf die so deutlich ausgesprochenen basischen Eigenschaften des Diamidodiphenyldisulfids einigermaassen auffallend wäre. Die procentische Zusammensetzung, welche sich für die beiden Möglichkeiten berechnet, zeigt natürlich so minimale Differenzen, dass eine Entscheidung durch die Analyse ausgeschlossen ist. Eine solche kann vielmehr nur durch eine eingehendere Untersuchung des chemischen Verhaltens der neuen Verbindung erwartet werden. Einstweilen kann ich erst über ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid berichten.

Die Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde gekocht. Nach dem Zersetzen des unverbrauchten Anhydrids durch Wasser hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse. Dieses Acetylierungsproduct ist in Alkohol ziemlich schwer löslich; es

krystallisiert daraus in farblosen, langen spießartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 173.5° — 175° . Die Analyse führt zu der Formel eines Diacetylaminonaphthylmercaptans: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
S	12.35	12.45	12.47 pCt.
N	5.42	5.47	— »

Man erhält von dem Acetyllderivat eine dem Ausgangsproducte etwa gleiche Menge. Mit der ihm zugeschriebenen Constitution steht sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 220° in Einklang. Hierbei entsteht Aethenylaminonaphthylmercaptan, indem eine Acetylgruppe abgespalten wird und das primär entstandene Monoacetylinderivat 1 Molekül Wasser verliert:



Diese Spaltung verläuft indess keineswegs sehr glatt; etwa $\frac{2}{3}$ der Verbindung werden in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Aus der davon abfiltrirten salzsauren Lösung wurden circa 30 pCt. Aethenylaminonaphthylmercaptan gewonnen, welches durch seinen Schmelzpunkt 94.5 — 95.5° , sein Verhalten gegen Säuren, endlich durch eine Schwefelbestimmung mit der durch Oxydation des Thioacetnaphthalids (s. oben) erhaltenen Verbindung identifizirt wurde.

Berechnet	Gefunden
S 16.08	16.16 pCt.

Diese Entstehung des Diacetylaminonaphthylmercaptans erinnert an die Bildung von Diacetylhydrochinon durch Behandlung von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat¹⁾. Fasst man das Oxydationsproduct des Amidonaphthylmercaptans als Thiochinonimid $C_{10}H_6(-\text{NH} \cdot \text{S}-)$ auf, so erscheinen beide Reactionen als völlig analog. Aber auch, wenn man ihm die Formel $\text{NH}_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{NH}_2$ zuertheilt, ist die Reaction erklärlich; denn es erscheint recht wohl denkbar, dass die S₂-Gruppe der Disulfür von Essigsäureanhydrid in analoger Weise gesprengt wird, wie die O₂-Gruppe der Chinone. Da Erfahrungen hierüber nicht vorliegen, so wurde ein direchter Versuch mit dem Disulfür des Orthoamidophenylmercaptans angestellt.

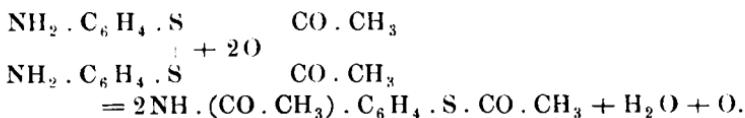
In der That entsteht, wenn man dieses Disulfür eine Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kocht, das Diacetylaminonaph-

¹⁾ Vergl. Sarauw, diese Berichte XII, 680; Buchka, diese Berichte XIV, 1327.

nylmercaptan: $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ S \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_3$. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisiert daraus in kleinen Stäbchen und schmilzt bei 135°. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.31	15.47 pCt.
N	6.70	6.92 »

Dass die Verbindung ein Derivat des Amidophenylmercaptans ist, folgt, abgesehen von den analytischen Zahlen, aus ihrem Verhalten beim Kochen mit alkoholischem Kali. Es wird hierbei nicht das Disulfür zurückgebildet, sondern es entsteht sein Reductionsproduct, das Mercaptan. Die Bildung des Diacetyl derivats lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Um zu prüfen, ob der hiernach frei werdende Sauerstoff als solcher entweicht, wurde ein Versuch in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, der mit einer mit Kalilauge gefüllten Messröhre verbunden war, ausgeführt. Es entwich indess kein durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas; der Sauerstoff muss mithin zu Oxydationswirkungen verwendet werden. In der That finden sich in der Mutterlauge, aus welcher das Diacetyl amidophenylmercaptan krystallisiert, noch andere Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind.

In der eben beschriebenen Reaction wird ein Disulfür durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu dem Acetyl derivat seines Mercaptans reducirt. Zur Beantwortung der Frage, ob in diesem Vorgang eine allgemeine Reaction der Disulfure vorliegt, habe ich auch das Phenyl disulfür und Benzyl disulfür der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen. Beide Verbindungen blieben unverändert; damit das Essigsäureanhydrid in der bezeichneten Weise auf die S₂-Gruppe wirken kann, scheint demnach das Molekül des Disulfürs noch einen anderen Angriffspunkt für die Acetylierung enthalten zu müssen, wie er in unserem Falle durch die Amidogruppen geboten wurde.

Im Besitze einer etwas grösseren Menge des Diamidodiphenyl-disulfür hatte ich begonnen, dasselbe auch einigen anderen Reactionen zu unterwerfen, und u. A. auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff darauf die von A. W. Hofmann im vorigen Heft (p. 1789)

ausführlich beschriebene Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} \cdot C \cdot SH$ daraus erhalten. Da ich sehe, dass Hr. Prof. A. W. Hofmann die Untersuchung des Amidophenylmercaptans wieder aufgenommen hat, so

unterbleibt natürlich die Fortführung dieser Versuche; nur eine eigenthümlich verlaufende Zersetzung der Diazoverbindung des Disulfurs durch Kochen mit Wasser, bei welcher ein mit Wasserdampf leicht flüchtiger, dem Orthonitrophenol ähnlich riechender, aber in Alkali unlöslicher Körper entsteht, gedenke ich näher zu verfolgen. Die Untersuchung des α -Amidonaphthylmercaptans beabsichtige ich, nach den eingangs dieser Mittheilung bezeichneten Richtungen fortzusetzen.

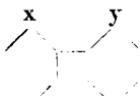
Göttingen. Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1887.

402. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber das sogenannte Carbonylcarbazol (Carbazolblau).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der Eine von uns hob in Gemeinschaft mit M. Philip¹⁾ kürzlich hervor, dass den Diphenylderivaten der Stellung



ebensowohl der Charakter von Orthokörpern eigenthümlich zu sein scheine, wie den in gewissem Sinne analog gebauten Periabkömmlingen des Naphthalins



Diese — lediglich aus einer Betrachtung über die chemische Natur der Diphensäure hervorgegangene — Behauptung forderte zur Umschau auf dem Gebiet der Diphenyllitteratur auf, durch deren Studium man unter Beibringung weiterer Beispiele jenem Satz einen sichereren Boden zu geben hoffte.

In der That wurde unter den Derivaten des Diphenyls ein Körper entdeckt, der den gewünschten Bedingungen genügte und in dessen Eigenschaften ein willkommener Beweis für die Orthofunctionen der »Diphensäurestellung« zu begrüßen war. W. Suida²⁾ erhielt durch

¹⁾ Diese Berichte XX, 240.

²⁾ Diese Berichte XII, 1403.