

Quantitäten von chemisch reinem Alizarin, von getrocknetem Alizarinblaustich und von dem erwähnten Rohfarbstoff in 3 Farbbädern mit viel Wasser gleichmässig zum Sieden erhitzt und in jedes der Bäder so lange gleich grosse Stücke gebeizten Zeuges gebracht, als sich letzteres noch ausfärbte. Durch Abzählen der ausgefärbten Stücke unter Berücksichtigung ihrer Farbetöne liess sich feststellen, dass der erhaltene Rohfarbstoff sich dem Färbevermögen nach zu reinem Alizarin etwa wie 7 : 12 verhielt. Daraus ergiebt sich der Gesamthgehalt des Krapps an reinem Farbstoff annähernd zu 6 pCt.

Da die Nüancen der Färbeproben deutlich zeigten, dass der Krapp neben Alizarin viel Purpurin enthielt, wurde durch vergleichende Färbeversuche mit bekannten Mischungen von reinem Alizarin und reinem Purpurin dieselben Färbenüancen herzustellen versucht. Ungefähr enthielt danach dieser Krapp gleiche Theile Alizarin und Purpurin. Kleine Mengen Xanthopurpurin konnten gleichfalls in dem Krapp durch Auskochen der Farbstoffe mit Barytwasser nachgewiesen werden.

Da nach herkömmlichen Annahmen der Krapp meist etwa bis zu 2 pCt. Farbstoff enthalten soll, so liegt hier jedenfalls ein ausnahmsweise farbreicher Krapp vor, der sich wohl auch gerade deshalb so lange gegenüber dem künstlichen Farbstoff gehalten hat. Allerdings dürfte die frühere Schätzung der Farbstoffmengen im Krapp wohl etwas zu niedrig deshalb ausgefallen sein, weil man den Krapp meist nur nach seinem unmittelbaren Färbevermögen beurtheilte und also die Mengen, welche als nicht färbende Glykoside darin enthalten waren, sowie die nicht ganz unbeträchtlichen, welche beim Ausfärben von der Wurzel zurückgehalten werden, nicht mitschätzte.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

477. A. W. Hofmann: Noch einige weitere Beobachtungen über das *o*-Amidophenylmercaptan und seine Abkömmlinge.

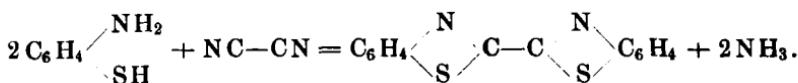
[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I, No. DCLXXXII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das Amidophenylmercaptan ist ein Körper von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit, welchen man nicht in die Hand nehmen kann, ohne neue Umbildungen zu beobachten. Seit meiner letzten Mittheilung an die Gesellschaft sind einige weitere Versuche mit dieser Substanz angestellt worden, welche ich vor dem Schlusse des Semesters noch nachtragen will.

Einwirkung des Cyans auf das Amidophenylmercaptan.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ ist bereits erwähnt worden, dass das Amidophenylmercaptan auf verschiedenen Wegen in die Oxalyverbindung, aus der es ursprünglich gewonnen worden war, wieder zurückgeführt werden kann. In vollendet Reinheit erhält man dieselbe, wenn man einen Strom Cyangas in die erwärmte alkoholische Lösung des Mercaptans einleitet. Nach kurzer Frist erscheinen farblose Krystalle der Oxalyverbindung, während die Lösung Ammoniak enthält:



Amidin. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man, statt das Mercaptan im Ueberschusse anzuwenden, das Cyan vorwalten lässt. Löst man kleine Mengen des Mercaptans in einer starken alkoholischen Lösung von Cyan, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, und nach zehn bis fünfzehn Minuten beginnen sich aus der mittlerweile tiefbraun gewordenen Lösung glänzende, fast farblose Nadeln auszuscheiden. Nach einer Stunde ist die Reaction, bei welcher eine gelinde Wärmeentwicklung stattfindet, als beendet anzusehen. Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle unterscheiden sich sofort durch ihre Löslichkeit in Alkohol von dem Oxalkörper. Auch in Aether und Benzol sind sie löslich; aus dem letzteren Lösungsmittel lässt sich die neue Verbindung am besten krystallisiren. Aus Alkohol erhält man den Körper in Nadeln, aus Benzol in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°; bei dieser Temperatur zersetzt sich aber die Verbindung unter lebhafter Gasentwickelung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab Werthe, welche der Formel



entsprechen:

	Theorie	Versuch
C ₈	96	54.24
H ₇	7	3.95
N ₃	42	23.73
S	32	18.08
	177	100.00

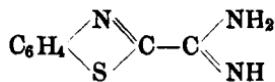
Der Körper ist also durch einfache Anlagerung von 1 Mol. Cyan an das Amidophenylmercaptan entstanden:



Versucht man ein Bild der Anordnung der Elemente in dieser Ver-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 1228.

bindung zu gewinnen, so scheint es angezeigt, derselben einen amidinartigen Charakter beizulegen, welcher in der Formel

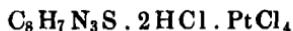


seinen Ausdruck findet.

Es wäre also Acediamin, in welchem die 3 At. Wasserstoff der Methylgruppe durch den dreiwerthigen Rest $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array})^{\text{III}}$ ersetzt sind. In der That besitzt die neue Substanz schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnten Säuren, Salzsäure oder Essigsäure, auf und wird aus diesen Lösungen auf sofortigen Zusatz von Natriumcarbonat wieder unverändert gefällt. Uebergiesst man die Krystalle mit concentrirter Salzsäure, so entsteht alsbald ein chlorwasserstoffsaurer Salz, welches sich aber beim Auflösen in Wasser, zumal beim Erwärmen, rasch zerlegt.

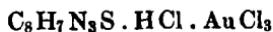
Dagegen gelingt es sowohl ein Platinsalz als auch ein Goldsalz der Base zu erzeugen.

Das Platinsalz wird am besten gewonnen, wenn man die Base mit concentrirter Salzsäure behandelt und das so gebildete salzaure Salz, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergiesst. Es entsteht ein nadelförmiges Platinsalz, welches man zweckmässig, um seine Reinheit zu sichern, in der Mutterlauge zerreibt und alsdann mit concentrirter Salzsäure auswäsch't. Man darf bei der Darstellung des Platinsalzes nicht säumen, weil man sonst Gefahr läuft, dass sich demselben etwas Platinsalmiak beimischt. In dem bei 110° getrockneten Salze wurden 33.09 und 33.19 pCt. Platin gefunden; dieser Platingehalt weist auf die Formel



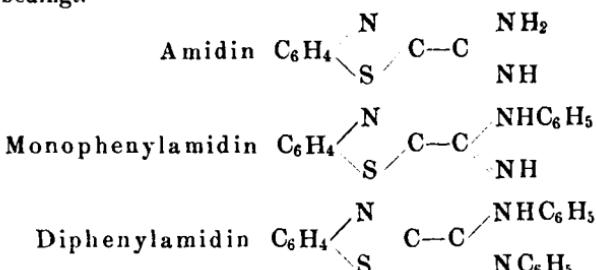
hin, welche 33.17 pCt. Platin verlangt. Es war etwas auffallend, 1 Mol. Amidin in dem Platinsalz mit 2 Mol. Salzsäure verbunden zu sehen, zumal es in dem gleich zu erwähnenden Goldsalze einsäurig auftritt. Man kann aber die oben gegebene Formel nicht wohl bezweifeln, da die beiden angeführten Platinzahlen mit Salzen von verschiedener Darstellung erhalten worden sind.

Die Darstellung des Goldsalzes bietet geringere Schwierigkeit. Man erhält es in Gestalt schwerlöslicher feiner Nadeln auf Zusatz von Goldchlorid zu der frischbereiteten Lösung des salzauren Amidins. Es scheint stabiler zu sein wie das Platinsalz; indessen würde auch eine beginnende Zersetzung, in welcher sich Ammoniak ausscheidet, wegen der Löslichkeit des Ammoniumgoldsalzes ohne erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Goldsalzes bleiben. Die normale Formel



verlangt 38.04 pCt. Gold. In dem bei 100° getrockneten Salze wurde 38.07 pCt. gefunden.

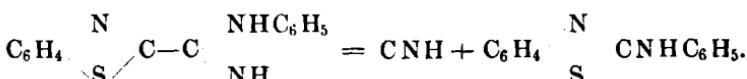
Phenylirte Amidine. Die Zusammensetzung des Amidophenyl-mercaptopanamidins wurde überdies auch noch durch die Untersuchung zweier phenylirter Abkömmlinge erhärtet. Erwärmst man das Amidin mit einem Ueberschusse von Anilin, so entwickelt sich sofort Ammoniak in Strömen, bei lange fortgesetztem Kochen auch unzweifelhaft Blausäure. Die Ammoniakentwickelung wird durch den Uebergang des Amidins in ein monophenylirtes und in ein diphenylirtes Substitutionsproduct bedingt.



Die Blausäureentwickelung dürfte von der gleichzeitigen Bildung eines Körpers



herrühren, den ich früher durch Einwirkung von Anilin auf das sogenannte Chlorphenylsenföl erhalten habe¹⁾:

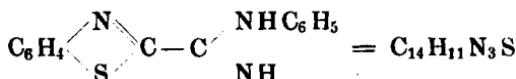


Die Reaction ist aber nicht weit genug verfolgt worden, um die Bildung dieses Körpers im Versuche nachzuweisen.

Versetzt man das Reactionsproduct, wenn die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, mit Wasser und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdampf, um den Ueberschuss von Anilin zu entfernen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, auf welcher ein gefärbtes Oel schwimmt, das sich leicht abheben lässt. Aus der klaren wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle aus, welche das diphenylirte Amidin darstellen. Das von der heissen wässerigen Flüssigkeit abgehobene Oel erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, in welcher man unschwer das monophenylirte Amidin erkennt.

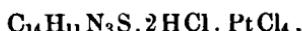
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 12.

Was zunächst die in Wasser unlösliche einfach phenylirte Verbindung anlangt, so lässt sich dieselbe leicht rein erhalten, wenn man das erstarrte braune Oel in Salzsäure löst und die mit Ammoniak wieder ausgefällte Base ein paar Mal ans Alkohol umkristallisiert. So dargestellt, bildet der Körper schwach gelbgefärbte Blättchen, welche bei 118° schmelzen und in Alkohol und Aether löslich sind. Die bei 100° getrocknete Base lieferte 66.07 pCt. Kohlenstoff und 4.57 pCt. Wasserstoff. Die Formel



verlangt 66.40 pCt. Kohlen- und 4.35 Wasserstoff. Das phenylirte Amidin löst sich in Salzsäure ohne Zersetzung auf; das salzaure Salz bildet lange Nadeln, welche sich aus Wasser umkristallisiren lassen. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert es Doppelsalze.

Das mit ersterem gebildete ist in Wasser ziemlich löslich. Beim Eindampfen der concentrirten salzauren Lösung scheidet es sich in kleinen, aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten Kügelchen ab. Auch aus Alkohol, von dem es reichlich aufgenommen wird, ist es nur undeutlich krystallisiert zu erhalten. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen Platingehalt von 21.53 pCt., entsprechend der Formel



welche 21.25 pCt. verlangt.

Das Goldsalz des monophenylirten Amidins ist in Wasser ebenfalls leicht löslich. Es lässt sich indess durch Umkristallisiren aus heissem Alkohol ohne Schwierigkeit im Zustande der Reinheit gewinnen. Man erhält es dann in Form hellgelber rhombischer Blättchen. Dieselben lieferten, bei 100° getrocknet, nach dem Verbrennen 33.43 und 33.21 pCt. Gold. Die Formel

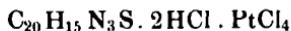


erfordert 33.16 pCt. Wie aus den angeführten Zahlen hervorgeht, erscheint das einfach phenylirte Amidin wie die Muttersubstanz selbst im Platinsalz zweisäurig, im Goldsalz einsäurig.

Das diphenylirte Amidin, welches, wie erwähnt, in wässriger Lösung erhalten wird, ist derselben, soweit es sich nicht beim Erkalten ausscheidet, durch Aether zu entziehen. Die Reinigung gelingt leicht durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser. Die Base stellt weisse, silberglänzende Blättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich.

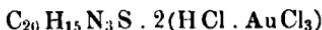
Platin- und Goldsalz der Verbindung unterscheiden sich von den entsprechenden Salzen des monophenylirten Amidins durch ihre Schwerlöslichkeit und die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren.

Das Platinsalz bildet schöne, dunkelgelbe Blättchen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab 26.58 und 26.55 pCt. Platin; der Formel:



entsprechen 26.35 pCt.

Das Goldsalz krystallisiert in goldgelben, concentrisch gruppirten, haarförmig gekrümmten Nadeln. Bei 100° getrocknet, lieferte dasselbe 39.24 und 39.21 pCt. Gold, welche Zahlen auf die Formel



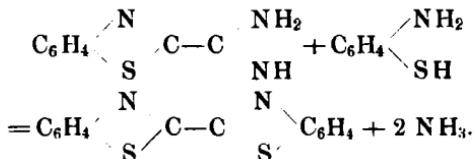
hindeuten, die 38.98 pCt. verlangt.

Das Diphenylderivat des Amidins tritt, wie daraus hervorgeht, nicht nur im Platinsalz, sondern auch im Goldsalz zweisäurig auf. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch hier für jede der Bestimmungen sowohl des Platin- als auch des Goldgehaltes die Substanz neu dargestellt worden war.

Beide Phenylsubstitutionsprodukte des Amidins zeichnen sich im Gegensatz zu diesem durch grosse Beständigkeit aus. Sie können mit Salzsäure erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Auch unter dem Einflusse des Amidophenylmercaptans, durch welches das Amidin sofort zerlegt wird, erleiden die Phenylderivate keine Veränderung.

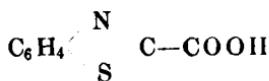
Umbildungen des Amidins.

Da sich bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Mercaptan auf Cyan der Oxalylkörper bildet, so durfte man mit Zuversicht erwarten, dass sich letzterer auch durch Wechselwirkung des Mercaptans mit dem intermediären Amidin bilden werde. Es ist dies in der That der Fall. Erwärmst man eine alkoholische Lösung des Amidins mit einigen Tropfen Mercaptan, so scheiden sich sofort unter Ammoniakentwicklung die Krystalle der Oxalylverbindung aus, welche sowohl durch ihre Schwerlöslichkeit als auch durch den eigenthümlich bitteren Geschmack der alkoholischen Lösung gekennzeichnet sind. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Mit grosser Leichtigkeit erleidet das Amidin auch noch auf andere Weise durch Ammoniakabspaltung eine bemerkenswerthe Umsetzung.

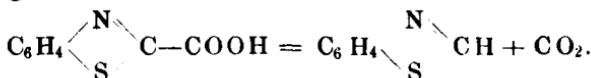
Fügt man zu der alkoholischen Lösung desselben alkoholisches Kalhydrat, so scheiden sich unter Ammoniakentwickelung schwerlösliche Blättchen des Kalisalzes der Säure



aus. Nach 12 stündiger Einwirkung ist die Reaction als beendet zu betrachten. Das Salz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; aus seiner concentrirten wässerigen Lösung erhält man durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure die freie Säure in Gestalt weisser spargelkrautartig gruppierter Nadelchen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, nicht ganz so leicht in Wasser und Salzsäure. Dass man es hier mit einem Körper von der oben angeführten Formel zu thun habe, ergab die Analyse der *in vacuo* getrockneten Säure.

	Theorie	Versuch
C ₈	96	53.63
H ₅	5	2.80
N	14	7.83
S	32	17.87
O ₂	32	17.87
	179	100.00

Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Zahlen röhrt davon her, dass dem Umkristallisiren der Substanz nicht unerhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Auf einem Uhrglase gelingt es, bei Anwendung grosser Vorsicht die Säure aus Wasser umzukristallisiren; kocht man jedoch die Lösung, so bemerkt man sofort den Geruch der mit den Wasserdämpfen entweichenden Methenylbase, während sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt:



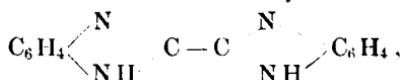
Das Auftreten der Methenylbase wurde durch eine Platinbestimmung, erhärtet, welche 28.79 pCt. Platin ergab, während das Platinsalz der Methenylbase 28.88 pCt. Platin verlangt. Die gleiche Spaltung erfolgt langsam beim Trocknen der Substanz im Wasserbade, plötzlich im Augenblicke des Schmelzens, welches bei 108° eintritt.

Direct kann man diese Säure auch aus dem Amidin erhalten, wenn man dessen Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser verdünnt; nach kurzer Zeit hat sich die Säure vollkommen abgeschieden.

Dieselbe Säure bildet sich auch durch Oxydation der Aethenylbase mittelst kalter wässriger Kaliumpermanganatlösung. Doch gelingt es auf diese Weise, selbst bei heftigem Schütteln, nur minimale Mengen der Säure zu erhalten; der weitaus grösste Theil der Verbindung zersetzt sich alsbald weiter in Kohlensäure und die Methenylbase, so dass sich

im Filtrat erhebliche Mengen Kaliumcarbonat vorfinden. Wendet man das Permanganat in essigsaurer Lösung an, so spaltet sich die ganze Menge der Säure in obiger Weise. Andere Oxydationsmittel sind ohne Einfluss auf die Aethenylbase.

Die hier verzeichneten Ergebnisse erinnern lebhaft an einige Körper, welche von verschiedenen Forschern in letzter Zeit dargestellt worden sind. Was zunächst die Oxalylverbindung anbelangt, so sind derselben völlig analog gebaute Substanzen durch Hübner¹⁾ und später durch Hinsberg²⁾ zur Kenntniß gelangt. Ersterer gewann durch Reduction des Oxorthonitranilids das Anhydroxanilid:

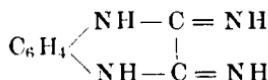


letzterer erhielt durch Erhitzen von Oxalyldiamidotoluol die entsprechende Tolylverbindung.

Zu dem als Amidin des Amidophenylmercaptans oben beschriebenen Körper scheinen einige Verbindungen in naher Beziehung zu stehen, welche von Bladin³⁾ aus aromatischen Diaminen dargestellt worden sind. Durch Einwirkung von Cyan auf Orthophenyldiamin hat der genannte Chemiker ein Additionsproduct von der Zusammensetzung

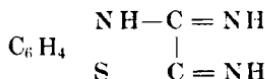


gewonnen, dessen Constitution er durch die Formel

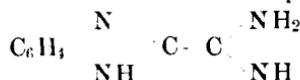


ausdrückt.

Phenyldiamin und Amidophenylmercaptan sind vollkommen analog zusammengesetzte Körper; es liegt deshalb nahe, anzunehmen, dass auch die durch Einwirkung des Cyans aus dieselben entstehenden Derivate noch eine analoge Constitution besitzen. Man muss daher entweder für die oben von mir beschriebene Verbindung die Formel:



gelten lassen, oder aber den Bladin'schen Körper durch den Ausdruck



wiedergeben.

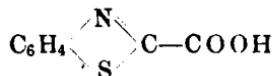
Beide Substanzen verlieren unter dem Einflusse von Säuren Ammoniak, indem Wasser eintritt; es entstehen wieder zwei offenbar in

¹⁾ Hübner, Lieb. Ann. CCIX, 370.

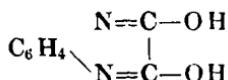
²⁾ Hinsberg, diese Berichte XV, 2690.

³⁾ Bladin, diese Berichte XVIII, 666.

ganz analoger Reaction gebildete Körper. Der aus dem Amidin erhaltenen Säure ist oben die Formel

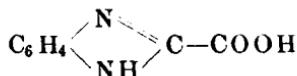


gegeben worden. Bladin glaubt, für die von ihm gefundene Verbindung die Formel



ausdrücken zu müssen.

Die Constitution der aus dem Amidin gebildeten Säure erscheint im Hinblick auf ihre leichte Umwandlung in die Methenylbase, sowie auch durch ihre Bildung aus der Aethenylbase kaum zweifelhaft. Sollte nicht auch für die von dem Phenyldiamin sich ableitende Substanz eine ähnliche Constitution anzunehmen sein, welche sich in der Formel



spiegeln würde? Der Parallelismus wäre auf diese Weise ein vollkommener. Eine endgültige Entscheidung der Frage wird sich leicht durch den Versuch gewinnen lassen.

Darstellung des Amidophenylmercaptans.

Gelegentlich der im Vorgehenden beschriebenen Versuche ist das Amidophenylmercaptan wieder mehrfach dargestellt worden. Ich habe zu dem Ende nach wie vor den oft genug erwähnten Oxalkörpers verwendet, von welchem von der früheren Untersuchung her noch grössere Mengen vorhanden waren. Durch einen einfachen Schmelzprozess mit Alkali erhält man das Amidophenylmercaptan in nahezu theoretischer Ausbeute. Aber die Darstellung des Oxalkörpers ist eine umständliche und zeitraubende. Ich bin deshalb in der letzten Zeit wieder zu der Verbindung zurückgekehrt, aus der ich das Amidophenylmercaptan ursprünglich erhalten hatte¹⁾), nämlich zu der Benzenylverbindung, welche sich mit solcher Leichtigkeit darstellen lässt. Die Schmelze der Benzenylverbindung mit Kalihydrat erfolgt am zweckmässigsten in einer Porzellanschale, welche man über freiem Feuer erhitzt. Es wurden in der Regel 50 g der Benzenylverbindung mit 200 g Kalihydrat verschmolzen, die man mit wenig Wasser angefeuchtet hatte. Die Schmelze ist in 10 bis 15 Minuten beendet; sobald die Masse heftig aufschäumt, wird das Feuer entfernt. Während der Operation entwickeln sich scharfe Dämpfe; man muss daher unter einem gutziehenden Schornstein oder besser im Freien arbeiten. Bei

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 2363.

einigen Versuchen hat man diese Dämpfe condensirt; sie bestehen wesentlich aus der Benzenylverbindung; es verlohnt sich aber nicht die kleine Menge der Substanz, die sich verflüchtigt, wieder zu gewinnen. Die einigermassen erkaltete Schmelze wird nunmehr mit siedendem Wasser übergossen; man erhält eine dunkelgefärbte Lösung, in welcher etwa nicht verwandelte Benzenylverbindung suspendirt ist. Die Flüssigkeit, in welcher sich neben Kaliumbenzoat das Kaliumsalz des Amidophenylmercaptans befindet, wird mit Salzsäure nahezu neutralisiert, wobei stets etwas Mercaptan in Freiheit gesetzt wird, welches an der Luft oxydiert alsbald zu Disulfid erstarrt. Das so gebildete Disulfid wird abfiltrirt, und das stark verdünnte Filtrat allmählich mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt, welche sofort einen bräunlichen Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag ist eine Mischung von dem Disulfid des Amidomercaptans mit Chromoxyd. Sobald der Niederschlag anfängt eine sehr dunkle Färbung anzunehmen, muss man aufhören, noch mehr Bichromat hinzuzusetzen, da durch weitere Oxydation ein Theil des gebildeten Disulfids zerstört werden könnte.¹⁾ Die Scheidung des Chromoxydes von dem Disulfide wird durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol bewerkstelligt. Bei gut geleiteter Operation erhält man auf diese Weise aus der Benzenylverbindung 70 bis 75 pCt. der theoretischen Ausbeute an Disulfid.

Aus dem Disulfid kann man nunmehr das Mercaptan durch Reduction mit Zinn und Salzsäure darstellen; die entzinnte Lösung liefert beim Eindampfen eine schöne Krystallisation des Chlorhydrats. Ueberschichtet man eine Lösung dieses Salzes mit Aether und fügt dann eine äquivalente Menge Natriumcarbonat hinzu, so erhält man eine ätherische Lösung des Mercaptans, welche für die meisten Fälle genügt. Will man die Methenyl- oder die Aethenylbase darstellen, so braucht das Mercaptan gar nicht in Freiheit gesetzt zu werden, denn man kann das Chlorhydrat direct mit Natriumformiat oder -acetat destilliren. Oft genug ist es nicht einmal nothwendig das Disulfid zu reduciren; so kann man z. B. die Methenylbase sowohl wie die Aethenylbase durch Digestion des Disulfids mit krystallisirbarer Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zink erhalten, wobei allerdings ein kleiner Verlust durch Bildung der Formyl- beziehungsweise Acetylverbindung des Amidophenylmercaptans entsteht.

Vor einiger Zeit ist von P. Jacobson²⁾ ein anderer Weg angegeben worden, um zu den Körpern dieser Gruppe zu gelangen. Derselbe stellt zunächst das Thioacetanilid im wesentlichen nach der von mir angegebenen Methode³⁾ durch Behandlung von Acetanilid mit Phosphorpentasulfid dar

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XX, 1797.

²⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1072.

³⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 339.

und oxydirt diese Verbindung, die sich von der Aethenylbase nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasserstoff unterscheidet, mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann die Angaben Jacobson's in jeder Beziehung bestätigen, bin aber doch stets bei der Darstellung selbst der Aethenylbase wieder zu der Kalischmelze der Benzenylverbindung zurückgekehrt, welche die Base immerhin noch schneller und reichlicher liefert. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass die für die Darstellung der Aethenylbase empfohlene Methode für die Gewinnung der Methenylbase gar nicht angewendet werden kann. Das Thioformanilid liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz keine Methenylbase, sondern nur Anilin und Azobenzol.

Physiologische Wirkung des Amidophenylmercaptans.

Es wurde oben der scharfen Dämpfe gedacht, welche sich bei der Kalischmelze der Benzenylverbindung entwickeln. Diese Dämpfe üben eine sehr unliebsame Wirkung auf die Haut aus. Nach einiger Zeit stellt sich ein heftiges Jucken im Gesicht sowohl als an den Händen ein, welchem in kurzer Frist die Bildung von Exzemen neben gleichzeitiger starker Anschwellung der Haut folgt. An den Händen zeigt sich die Erscheinung ganz besonders auffallend zwischen den Fingern. Schliesslich bilden sich Blasen, die sich nach einiger Zeit unter Austritt einer farblosen Flüssigkeit öffnen. Es sind keineswegs ausschliesslich die bei der Kalischmelze der Benzenylverbindung sich entwickelnden Dämpfe, welche diese Wirkung üben; Lösungen des Amidomercaptans mit der Haut in Berührung gebracht rufen dieselbe Erscheinung hervor; ja die Hand, an der nur ein weilig von der Substanz haftet, kann durch Berührung die Affection auf andere Körpertheile übertragen. Auffallend ist es, dass die Wirkung bei verschiedenen Personen ganz ungleich ist. Während Einige mit dem fraglichen Mercaptan gar nicht arbeiten können, ohne von diesen Exzemen heimgesucht zu werden, haben Andere nicht im Geringsten von denselben zu leiden.

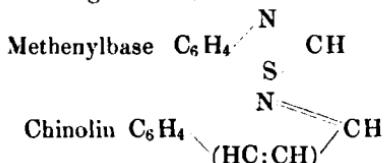
Uebrigens ist es nicht nur das Amidophenylmercaptan, welches die Haut in der gedachten Weise reizt. Alle Abkömmlinge des Phenylmercaptans scheinen ähnlich zu wirken. Hr. Prof. Baumann schreibt mir, dass er bei seiner Arbeit über die Mercaptursäure ganz ähnliche Erfahrungen gemacht hat. Diese Hautaffectionenstellten sich bei ihm in solcher Heftigkeit ein, dass er genötigt war, seine Arbeit zeitweise zu unterbrechen. Hr. Baumann beobachtete gleichfalls, dass Einige seiner Practikanten von den Mercaptanabkömmlingen heftig angegriffen wurden, während bei Anderen jede Wirkung ausblieb. Er beobachtete überdies, dass die Haut auch nach dem Verschwinden der Affection noch eine Zeit lang für alle äusseren Einflüsse in hohem Grade empfindlich bleibt, eine Wahrnehmung, welche ich vollkommen bestätigen kann.

Nachschrift.

Cyanin der Amidophenylmercaptanbasen.

Während diese Blätter durch die Presse gehen, ist noch eine Beobachtung gemacht worden, welche hier flüchtig erwähnt werden soll, da sich in den geschäftigen Wochen unmittelbar vor den Ferien kaum die nötige Musse finden dürfte, die beobachteten Erscheinungen weiter zu verfolgen.

Wer längere Zeit mit der Methenyl- und Aethenylbase des Amido-phenylmercaptans gearbeitet hat, ist gewiss durch den Geruch dieser Körper lebhaft an die Pyridin- und mehr noch an die Chinolinbasen erinnert worden. Die genannten Amidophenylmercaptanderivate gleichen den Basen der Chinolinreihe auch noch in anderer Beziehung. Wie die letztgenannten sind sie einsäurige, tertiäre Monamine, deren Siedepunkte von denen der Chinolinbasen nicht weit abliegen. Auch die Salze der beiden Klassen von Basen zeigen eine unverkennbare Ähnlichkeit; so bilden z. B. die Methenyl- und Aethenylbase schwerlösliche, krystallinische Pikrate und aus heissem Wasser unkrystallisirbare Chromate, Salze, die man mit den entsprechenden Verbindungen des Chinolins und Chinaldins verwechseln könnte. Man denkt dabei unwillkürlich daran, dass auch die Constitution beider Körper eine gewisse Analogie bietet, welche in den Formeln



einen Ausdruck findet. Es ist nicht zu verkennen, dass beide Substanzen in derselben Beziehung zu einander stehen wie Thiophen und Benzol.

Betrachtungen der angedeuteten Art haben mich veranlasst, einen Versuch anzustellen, dessen Ergebniss eine noch engere Beziehung zwischen beiden Klassen von Verbindungen anzudeuten scheint.

Schon vor mehr als 30 Jahren hat Greville Williams¹⁾ auf das seltsame Verhalten aufmerksam gemacht, welches die alkylirten Ammoniumjodide der Chinolinbasen unter dem Einflusse der Alkalien zeigen. Es entstehen eigenthümliche Salze, welche im reflectirten Lichte metallglänzend, im durchfallenden Lichte blau bis violett erscheinen und sich auch mit denselben Farben in Alkohol lösen. Die Untersuchung einer unter dem Namen Cyanin damals alsbald im Handel auftretenden Substanz lieferte mir²⁾ bei der Analyse Zahlen, welche darauf hinzuweisen schienen, dass sich die in Rede stehenden

¹⁾ Greville Williams, Chem. News I, 15.

²⁾ Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 410.

Körper durch Abspaltung von 1 Mol. Jodwasserstoff aus 2 Mol. alkylirtem Ammoniumjodid der Chinolinbasen bilden. Das Ergebniss meiner Versuche liess mich ein Gemenge von einem in angedeuteter Weise aus dem Jodamylat des Chinolins entstandenen mit einem aus dem Jodamylat des Lepidins sich ableitenden Körper vermuten. Da sich die aus den Chinolinbasen entstehenden Farbstoffe als äusserst unbeständig erwiesen, so sind dieselben bald in Vergessenheit gerathen; auch hat die Untersuchung derselben geruht, bis die schöne Skraup'sche Chinolinsynthese verschiedenen Forschern Gelegenheit geboten hat, dieselbe wieder aufzunehmen. Zunächst haben Hoogewerff und van Dorp¹⁾ durch Versuche in der Amylreihe und kurz darauf Spalteholz²⁾ durch solche in der Aethylreihe gezeigt, dass das Cyanin nicht, wie ich geglaubt hatte, ein Gemenge zweier homologer Farbstoffe ist, sondern ein einheitlicher Körper, an dessen Bildung zwei benachbarte Homologe betheiligt sind. Ferner sind die genannten holländischen Forscher³⁾ bei einer eingehenden Untersuchung dieser Körpergruppe zu der Ansicht gelangt, dass sich bei der Farbstoffbildung aus dem Doppelmolecul der alkylirten Ammoniumjodide ausser Jodwasserstoff noch 1 Mol. Wasserstoff loslöse, womit auch die Beobachtung von Williams⁴⁾ übereinstimmt, dass man gleichfalls Cyanin erhält, wenn man das Alkali durch Quecksilberoxyd oder ein anderes leicht reducirtbares Oxyd ersetzt.

Es lag nahe, den Cyaninversuch mit den Abkömmlingen des Amidophenylmercaptans zu wiederholen. Ich habe schon früher⁵⁾ gezeigt, dass sich die Methenylbase bei 100° sehr leicht mit Jodmethyl vereinigt. Dasselbe gilt, wie ich neuerdings gefunden habe, auch von der Aethenylbase. Auch mit Jodäthyl verbinden sich beide Basen ohne Schwierigkeit. Da sich aber die Farbstoffbildung am besten mit den Amylabkömmlingen vollzieht, so wurden auch diese alsbald dargestellt. Die Vereinigung erfolgt nicht ganz so schnell als in der Methyl- und Aethylreihe; gleichwohl lassen sich auch die Jodamylate durch eine 2—3 stündige Digestion der beiden Componenten bei einer Temperatur von 140—150° erhalten. Während das Jodamylat der Aethenylbase sofort in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen wird, ist das Rohproduct der Einwirkung des Jodamyls auf die Methenylbase ein Harz, das man aber sofort in schöne weisse Krystalle verwandeln kann, wenn man es in wenig Alkohol löst und die Lösung mit Aether versetzt. Es sind weisse krystallisierte Ver-

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. II, 28 u. 41.

²⁾ Spalteholz, diese Berichte XVI, 1847.

³⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. III, 337.

⁴⁾ Greville Williams, Jahrb. der Chemie 1859, 759.

⁵⁾ Hofmann, diese Berichte XLII, 16.

bindungen, welche im Allgemeinen den Charakter der Jodide der Ammoniumbasen tragen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodamylats der Methenylbase mit Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit, aber es entsteht selbst nach längerem Kochen kein Farbstoff. Wiederholt man den Versuch mit dem Jodamylat der Aethenylbase, so wird auch in diesem Falle keine Andeutung von Farbstoffbildung wahrgenommen. Vermischt man aber beide Flüssigkeiten und fährt fort zu kochen, so erscheint alsbald eine dunkelrote, harzige Masse, welche sich mit grünem Schiller an der Wand des Gefäßes anlegt. Giesst man nunmehr die fast farblose wässrige Flüssigkeit ab und wäscht die noch immer halb flüssige harzige Masse ein paar Mal mit kaltem Wasser, so braucht man nur etwas Aether aufzugiessen, um eine rote Flüssigkeit zu erhalten, in welcher prachtvolle, oft sehr wohl ausgebildete vierseitige Blättchen mit grünem Metallglanz aufflimmern. Sie werden auf ein Filter geworfen und mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Im durchfallenden Lichte zeigen die Krystalle eine violettrethe Farbe; in Wasser sind sie unlöslich, in siedendem Alkohol lösen sie sich nicht allzu reichlich mit tiefcarmoisinrother Farbe auf; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der grössere Theil der Krystalle wieder aus, so dass die Flüssigkeit kaum noch intensiv gefärbt erscheint. Auf Zusatz von Säuren entfärbt sich die Flüssigkeit; Wasser oder Alkohol ruft aber die schöne rothe Farbe augenblicklich wieder zurück.

Wenn es sich nicht schon aus der Darstellung und dem ganzen chemischen Verhalten der neuen Substanz ergeben hätte, dass hier ein cyaninartiger Körper vorliege, so würde angesichts der Analyse jeder Zweifel geschwunden sein. Vollzieht sich die Cyaninbildung nach der Gleichung:

$C_9H_7N, C_5H_{11}J + C_{10}H_9N, C_5H_{11}J = C_{29}H_{35}N_2J + HJ + H_2$,
so muss der vorliegende Körper, seine Analogie mit dem Cyanin vorausgesetzt, in folgender Weise entstehen:



Die Analyse des einmal aus Alkohol umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Körpers hat in der That Zahlen geliefert, welche genau der eben angenommenen Formel entsprechen.

	Theorie		Versuch	
C_{25}	300	54.54	—	—
H_{31}	31	5.64	—	—
N_2	28	5.09	—	—
S_2	64	11.64	11.65	—
J	127	23.09	—	22.89
	550	100.00		

Die Versuchszahlen stimmen selbstverständlich auch mit der an Wasserstoff reicheren Formel, so dass die Frage, ob sich bei der Bildung dieser Körper wirklich Wasserstoff abspalte, noch eine offene bleiben muss.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass die Farbstoffbildung auch hier den Amyljodhydraten ebensowenig wie bei den Cyaninen der Chinolinbasen eigenthümlich ist; nur sind die Farbstoffe Amylreihe die bei weitem intensivsten. So geben z. B. die Methyljodhydrate der Methenyl- und der Aethenylbase einen mit scharlachrother Farbe in Alkohol löslichen Körper, welcher in goldroth flimmernden Blättchen krystallisiert.

Auch in der Naphtylreihe wurden ähnliche Versuche angestellt¹⁾. Gegen Jodamyl verhalten sich die entsprechenden Basen der Naphtylreihe ganz ebenso wie die der Phenylreihe; die Reinigung der Additionsproducte erfolgt in ähnlicher Weise wie dort. Kocht man nun die Amyljodhydrate beider Basen mit Ammoniak, so scheidet sich ein prachtvoll grün gefärbtes Harz ab, welches mit Alkohol eine eigenthümlich rothbraune, an der Oberfläche und in dünnen Schichten grün erscheinende Lösung giebt.

Kreuzt man die Naphtylverbindungen mit denen der Phenylreihe, so erhält man, je nachdem man die Aethenylverbindung der einen oder anderen Reihe anwendet, beim Kochen mit Ammoniak ein mehr grünes oder mehr rothes Harz; es gelang auch, aus letzterem Krystalle in Gestalt goldig-schimmernder Blättchen zu erhalten.

Versuche, die Amyljodhydrate der Chinolinbasen mit denen der Abkömmlinge des Mercaptans zu kreuzen, ergaben Farbstoffe, welche sich mit ausserordentlich intensiv dunkelrother Farbe in Alkohol lösten, bisher aber nicht krystallisiert werden konnten.

Es ist merkwürdig, dass, während die Abkömmlinge des Amidophenylmercaptans so leicht die prächtigsten Farbstoffe geben, diejenigen des analogen Amidophenols weder unter einander noch mit jenen gekreuzt auch nur eine Spur von Farbstoff liefern.

Ebenso wenig Erfolg hatten Versuche, welche in gleicher Richtung sowohl mit den Methyljodhydraten des Dimethylanilins und des Dimethyl-p-toluidins als auch mit denen des Pyridins und des Picolins angestellt wurden.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. F. Gross und Hrn. F. Förster für ihre eifrige Mitwirkung bei den beschriebenen Versuchen meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ In Bezug auf das früher (diese Berichte XX, 1800) über die Methenylbase der Naphtylreihe Gesagte, will ich noch hinzufügen, dass dieselbe nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt, welche bei 45—46° schmelzen und aus Benzol umkrystallisiert werden können.
