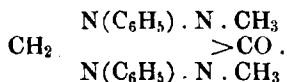


und Alkonol. mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht eine roth-violette Färbung. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt Verharzung ein. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht ein Chlorhydrat, welches an der Luft verharzt. Der Körper ist eine sehr schwache Base.

Die Analysen ergaben:

Procente: C 68.65, 68.40, 68.36, H 6.57, 6.61, 6.42, N 20.12, 20.31, 20.56.

Dieses entspräche der Formel  $C_{16}H_{18}N_4O$ . — Die Constitution wäre vielleicht:



Für  $C_{16}H_{18}N_4O$  berechnete Procente: C 68.1, H 6.33, N 19.9.

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf sym. und asym. Methylphenylhydrazin werde ich demnächst berichten.

#### 244. Oskar Unger und K. A. Hofmann: Zur Kenntniss des Thiodiphenylamins.

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

(Eingegangen am 7. Mai.)

Wie der Eine von uns bereits mitgetheilt hat<sup>1)</sup>, entsteht beim Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat unter Luftzutritt eine schön blaue Substanz, deren weitere Untersuchung von uns beiden gemeinsam in Arbeit genommen wurde. Wie wir an anderem Orte mittheilen werden, lässt sich unter Abkürzung der Reactionsdauer die Ausbeute an den blauen Farbstoffen bedeutend verbessern, wenn man der Schmelze gewisse oxydirend wirkende Körper beifügt oder wenn man statt des Thiodiphenylamins die violetschwarze Substanz anwendet, die aus dessen ätherischer Lösung durch salpetrige Dämpfe gefällt wird. Auf die Natur dieses Productes kommen wir am Schlusse dieser Mittheilung zu sprechen und wollen nur vorausschicken, dass daraus durch Einwirkung von Chlorwasserstoff je nach den Bedingungen Mono-, Di- und namentlich Tetrachlorthiodiphenylamin in guter Ausbeute entstehen.

Zur Darstellung dieser bisher unbekannten Chlorsubstitutionsproducte löst man Thiodiphenylamin in absolutem Aether mit 3—4 pCt. Chlorwasserstoffgehalt. Bei höherem Chlorwasserstoffgehalt löst sich das Thiodiphenylamin nicht mehr auf, sondern verwandelt sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3324.

in ein weisses krystallinisches Pulver, das, schnell auf Thon getrocknet, annähernd den Chlorgehalt eines Thiodiphenylaminchlorhydrats besitzt, beim Liegen an der Luft sich aber unter Abgabe von Salzsäure zersetzt. In feinen Nadeln erhält man das Chlorhydrat, wenn man eine alkoholische Lösung von Thiodiphenylamin ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigt und dann auf  $0^{\circ}$  abkühlt.

In die ätherische, 3—4 pCt. Salzsäure enthaltende Lösung leitet man unter starker Kühlung die nitrosen Dämpfe, die aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 mit arseniger Säure entwickelt werden. Der zuerst entstehende braune Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit zu einem violetschwarzen Pulver zusammen, während der überstehende Aether zum Schlusse gelbroth gefärbt erscheint.

Man erhält so mit 120—125 pCt. Ausbeute eine amorphe Masse, die mit warmem Alkohol ausgezogen wird, wobei niedrig chlorirte Producte in Lösung gehen, während Tetrachlorthiodiphenylamin zurückbleibt.

Man kann übrigens auch Thiodiphenylamin ohne Chlorwasserstoff, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Säure behandeln und den Niederschlag mit alkoholischer Salzsäure erwärmen. Man erhält hierbei die beste Ausbeute an Tetrachlororderivat.

Schliesslich erhält man auch ein Gemenge von Mono- und Dichlorthiodiphenylamin, wenn man drei Theile Thiodiphenylamin in alkoholischer Salzsäure mit einem Theil Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, etwa eine Stunde lang bei  $0^{\circ}$  behandelt und dann mit Kupferpulver versetzt. Letzteres entfernt die unverbrauchte salpetrige Säure. Aus dem Filtrat gewinnt man die Reactionsproducte durch Füllen mit Wasser.

#### Tetrachlorthiodiphenylamin

hinterbleibt beim Ausziehen der Reactionsproducte mit heissem Alkohol in unreinem Zustande, wird aber durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol leicht vollkommen rein erhalten. — Es bildet sich auch in erheblicher Menge beim Verschmelzen des Einwirkungsproductes von salpetrigen Dämpfen auf Thiodiphenylamin in Aether, mit Anilin und Anilinchlorhydrat, und hinterbleibt beim Ausziehen der blauen Farbstoffe mit Alkohol. Die unter II angeführten Analysen wurden mit dem so gewonnenen Material ausgeführt:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_5NSCl_4$ .

Proc.: N 4.2, Cl 42.1, S 9.5

Gef. » I. » 4.2, » 42.2, » —

II. » 4.0, » 42.1, » 9.9.

Tetrachlorthiodiphenylamin krystallisirt aus Benzol in feinen, schwach gelblichen, haarfeinen Nadeln, die sich beim Absaugen verfilzen. Schmp.  $235^{\circ}$ . Schwerlöslich in siedendem Alkohol, leichtlös-

lich in heissem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten fast vollkommen abscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen entsteht eine prachtvoll tiefviolette Lösung. Diese zeigt im Spectralapparat ein scharfes Band mit dem Absorptionsmaximum  $\lambda = 596$ .

Das Tetrachlorproduct lässt sich auch in geringer Ausbeute durch directe Chlorirung von Thiodiphenylamin in Chloroformlösung bei  $30^{\circ}$  erhalten. Benzol entzieht der nach einstündiger Einwirkung des Chlorstroms gebildeten dunklen, schmierigen Masse ein Gemenge von Dichlor- und Tetrachlorthiodiphenylamin, die durch siedenden Alkohol getrennt werden können. Der ungelöst gebliebene Rückstand besass Schmelzpunkt und Eigenschaften des Tetrachlorderivates.

Bei directem Erwärmen des Tetrachlorthiodiphenylamins mit hochconcentrirter Salpetersäure entweicht Chlor und es entsteht ein Nitrokörper. Verdünnt man dagegen die Salpetersäure mit dem gleichen Gewicht Eisessig, so erhält man nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad eine rothbraune Lösung; fällt man diese mit Wasser und krystallisirt mehrere Male aus Eisessig um, so schiessen hellröthliche, glänzende Prismen an, die bei der Reduction keinen Farbstoff liefern und bei der Analyse angenähert die Zusammensetzung eines Sulfoxyds ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_5NSCl_4O$ .

Procente: S 9.0, Cl 40.1, N 3.9.

Gef. » » 9.5, » 39.2, » 4.4.

Das Tetrachlorthiodiphenylamin ist demnach ohne Verlust von Chlor nicht nitrirbar; nun ist sowohl die Para- als die Orthostellung der Einwirkung der Salpetersäure zugänglich; es muss daraus geschlossen werden, dass das Chlor in dem vorliegenden Körper beide Ortho- und beide Parastellungen besetzt.

Die in den alkoholischen Auszügen der ursprünglichen Reactionproducte (neben etwas Thiodiphenylamin) enthaltenen, niedrig chlorirten Körper werden aus ihrer Lösung zweckmässig durch viel Wasser gefällt und aus wenig Benzol umkrystallisirt.

Hierbei erhält man sofort homogen aussehende, schwach grünliche, silberglänzende Blättchen, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für  $5C_{12}H_5NSCl + 2C_{12}H_7NSCl_2$ .

Procente: Cl 18.2, S 13.4, N 5.7.

Gef. » » 18.2, » 13.2, » 5.7.

Es handelt sich also um ein Gemisch, trotz der scheinbaren Einheitlichkeit. Auch das Absorptionsspectrum der intensiv bläulichrothen concentrirten schwefelsauren Lösung zeigt dies deutlich. Es wurden nämlich folgende Absorptionsmaxima der Hauptbande be-

obachtet<sup>1)</sup> 1.  $\lambda = 569$ ; 2.  $\lambda = 544$ ; 3.  $\lambda = 520$ . Diese letztere fällt zusammen mit der Hauptabsorption des Thiodiphenylamins<sup>2)</sup>. Die Differenz der Wellenlängen zwischen 2. und 3. beträgt 24, zwischen 1. und 2. aber 25, also fast gleiche Abstände. Diese Beobachtung führte unter Berücksichtigung der von G. Krüs<sup>3)</sup> hinsichtlich der Absorptionsspectra organischer Farbstoffe und ihrer Substitutionsproducte festgestellten Gesetzmässigkeiten zu der Annahme, dass  $\lambda = 544$  einem Mono- und  $\lambda = 569$  einem Dichlorthiodiphenylamin entsprechen. Dies wurde durch die Isolirung der einzelnen Derivate bestätigt.

Da nun die Krystalle sich unter dem Polarisationsmikroskop als völlig einheitlich erwiesen, so liegt hier ein ähnlicher Fall von Isomorphismus vor, wie ihn Muthmann<sup>4)</sup> an den von Koenigs und Comstock<sup>5)</sup> dargestellten Cinchoninderivaten Hydrobromcinchen und Bibromcinchen beobachtet hat.

Dichlorthiodiphenylamin lässt sich aus dem oben beschriebenen isomorphen Gemisch durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol isoliren. Hierbei steigt der Schmelzpunkt langsam bis 225—227°. Der grösste Theil des Dichlorderivates geht aber in den Mutterlaugen verloren.

Das reine Präparat krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen silberglänzenden Blättchen, die für sich wieder aus einem Haufwerk dünner Lamellen bestehen. An der Luft färben sie sich, ähnlich wie Thiodiphenylamin selbst, allmählich grün. In fast allen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich. Schmp 225—227°, unter theilweiser Zersetzung. Conc. Schwefelsäure löst mit kirschrother, äusserst intensiver Farbe und purpurnem Ablauf. Diese Lösung zeigt ein breites Band in Grün, mit dem Maximum  $\lambda = 569$ . Schwächere Bande, sowie die schwache, continuirliche Absorption im Violet werden nur bei stärkerer Concentration sichtbar. Eisenchlorid und Silbernitrat färben die verdünnte alkoholische Lösung tief grasgrün.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_7NSCl_2$ .

Procente: C 53.7, H 2.6, N 5.2, S 11.9, Cl 26.5.

Gef. » » 53.5, » 2.8, » 5.7, » 12.4, » 26.8.

Eine Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung in Aether ergab 274 statt 268.

Zur Bestimmung des Ortes der Chloratome wurde das Dichlorthiodiphenylamin genau nach Bernthsen's Vorschrift<sup>6)</sup> nitriert. Es

<sup>1)</sup> Es wurden nur die besonders charakteristischen Absorptionen bestimmt, die im violetten Theile des Spectrums vorhandene Trübung nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3321.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 300.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 2523.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 2510.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 230, 91.

entstand der Hauptsache nach ein Dinitrodichlordiphenylaminsulfoxyd, das aus der Salpetersäure in gelben Nadeln auskrystallisirte. Die Ausbeute betrug 75 pCt. vom angewandten Thiodiphenylamin.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_6S$ .

Procente: N 11.2, Cl 19.0.

Gef. » » 11.4, » 18.3.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gab dieser Nitrokörper Leukoisoithionin, wobei also die Nitrogruppe reducirt und der am Schwefel sitzende Sauerstoff (gemäss dem Verhalten der Sulfoxyde) entfernt wurde. Letzteres dürfte auch für die Chloratome anzunehmen sein, da der Farbstoff in wässriger Lösung ein breites Spectralband mit dem Maximum  $\lambda = 532$  gab, also mit dem Isoithionin von Bernthsen mit  $\lambda = 535$  übereinstimmte; für Thionin fand Bernthsen  $\lambda = 605$  und  $565$ . Auch die Leichtigkeit, mit der sich der Farbstoff in conc. Salzsäure mit violetter Farbe löste, sprach für die Identität mit Isoithionin.

Da nun der Nitrokörper, wie aus obiger Analyse hervorgeht, noch beide Chloratome enthält, so sind die Nitrogruppen und damit auch die Amidogruppen an Stellen getreten, die im Dichlorthiodiphenylamin frei waren. Wären nun beide *p*-Wasserstoffatome im letzteren unsubstituirt, so wären die Nitrogruppen in die beiden *p*-Stellungen getreten<sup>1)</sup>, und die Reduction hätte zu Thionin geführt. Da aber unser Nitrokörper durch Reduction Leukoisoithionin liefert, mithin wahrscheinlich ein *o-p*-Dinitroproduct ist, so ist auch im Dichlorthiodiphenylamin nur eine Parastellung frei, die andere mit Chlor besetzt. Das zweite Chloratom befindet sich vermuthlich in Orthostellung zur Imidogruppe.

Ein isomeres Dichlorthiodiphenylamin, das die beiden Chloratome in Parastellung zu enthalten scheint, da die Amidirung keinen Farbstoff lieferte, entsteht neben Tetrachlorthiodiphenylamin bei der directen Chlorirung von Thiodiphenylamin, krystallisirt aus Benzol in hell-grasgrünen, derben Prismen und schmilzt bei  $222^\circ$ . Die geringe Ausbeute hinderte uns an der näheren Untersuchung dieses Körpers.

Monochlorthiodiphenylamin konnte, wie bereits erwähnt, nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden. Man wählte zu seiner Darstellung zweckmässig das der Gattermann'schen Reaction nachgebildete, oben schon angegebene Verfahren<sup>2)</sup>, da hierbei wenig Dichlorproduct entsteht. Die mit dem so gewonnenen Producte erhaltenen analytischen Zahlen für den Chlorgehalt schwanken um

<sup>1)</sup> Thiodiphenylamin selber liefert nämlich nach Bernthsen (a. a. O.) hauptsächlich *p-p*-Dinitrothiodiph., das durch Reduction und darauffolgende Oxydation Thionin giebt.

<sup>2)</sup> cf. S. 1 oder 2.

mehrere Procente, doch muss auf die Existenz des Monochlorthiodiphenylamins aus der spectralanalytischen Untersuchung der verschiedenen Präparate geschlossen werden, da die für jenes charakteristische Absorption mit dem Maximum  $\lambda = 544$  um so deutlicher gegen die andern, von Verunreinigungen stammenden Banden hervortrat, je näher die procentische Zusammensetzung der des Monochlorthiodiphenylamins kam.

In den Eigenschaften stimmt das Monochlorproduct mit dem Dichlorproduct vollkommen überein.

Wie im Vorhergehenden mitgetheilt wurde, entsteht bei der Behandlung von Thiodiphenylamin in ätherisch-salzsaurer Lösung mit nitrosen Dämpfen eine braune amorphe Masse, die unter der Einwirkung von Lösungsmitteln in ein Gemenge von Mono-, Di- und Tetrachlorthiodiphenylamin übergeht.

Eine jenem amorphen Zwischenproduct ganz ähnliche Substanz erhält man auch, wenn man nitrose Dämpfe (Stickoxyd und Stickdioxyd gemischt) in die neutrale ätherische Lösung von Thiodiphenylamin einleitet; es tritt sofort eine intensiv braunviolette Färbung ein und nach etwa zweistündigem Einleiten ist fast alles Thiodiphenylamin in einen braunen, pulverigen Niederschlag verwandelt. Der Niederschlag ist in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther fast unlöslich, liefert aber beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure gechlorte Thiodiphenylamine in derselben Weise, wie die aus der ätherisch-salzsaurer Lösung von Thiodiphenylamin mit Stickoxyden ausgefällte Substanz. Diese beiden Körper stehen höchst wahrscheinlich derart in Beziehung zu einander, dass der eine aus dem andern durch lockere Anlagerung von Chlorwasserstoff entsteht. Damit stimmt auch überein, dass der trockene chlorhaltige Körper beim Erwärmen auf 100° ca. 60—70 pCt. seines Chlorgehaltes als Salzsäure verliert.

Die nähere Untersuchung der beiden fraglichen Substanzen wurde sehr erschwert durch die Unmöglichkeit, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Während der aus neutraler Lösung gefällte Körper in Lösungsmitteln fast unlöslich ist, geht das Chlorhydrat nur unter Umlagerung in gechlorte Thiodiphenylamine in Lösung. Wir mussten uns also damit bescheiden, die Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohproductes festzustellen; näher untersucht ist bis jetzt nur das Chlorhydrat.

Es war von vornherein zu vermuthen, dass bei der Reaction der salpetrigen Säure auf Thiodiphenylamin das Nitrosamin oder — bei der Leichtigkeit, mit welcher Salzsäure Nitrosamine in *p*-Nitrosoverbindungen umwandelt<sup>1)</sup> — das *p*-Nitrosoderivat des Thiodiphenylamins entstände; umsomehr, als ein Versuch ergab, dass Diphenylnitrosamin

<sup>1)</sup> O. Fischer und Hepp, diese Berichte 19, 2991.

bei der Behandlung mit Salzsäure und Kupferpulver in alkoholischer Lösung ein chlorhaltiges Product lieferte, allerdings in geringer Ausbeute und neben sehr viel zurückgewonnenem Diphenylamin. Aber die Analyse des Chlorhydrats bestätigte diese Vermuthung nicht. Fast alle analysirten Proben gaben das Verhältniss von Schwefel zu Stickstoff (in Atomgewichten ausgedrückt) = 1 : 1; wo etwas mehr Stickstoff gefunden wurde, war auch die Gegenwart von Nitrothiodiphenylamin nachzuweisen.

Der Chlorgehalt der Proben schwankte zwischen 1 und 2 Atomen; eine zufällig im krystallinischen Zustande erhaltene Probe ergab indessen nach kurzem Waschen mit Aether und raschem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung:  $C_{12}H_7NSCl_2$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 53.7, N 5.2, S 11.9, Cl 26.5.

Gef. » » 54.4, » 5.2, » 12.1, » 26.3.

Aus diesen Daten geht hervor, dass der Körper weder ein zweites Stickstoffatom noch Sauerstoff enthält. Ein Nitrosamin oder ein *p*-Nitrosoderivat liegt also nicht vor. Auch scheiterten alle, in der mannigfachsten Abänderung vorgenommenen Versuche, ein Nitrosothiodiphenylamin darzustellen.

Da nun nach der Analyse unsere Substanz ziemlich genau die Zusammensetzung von Thiodiphenylamin + 2 Mol. Chlorwasserstoff besitzt, so nehmen wir bei der intensiven Färbung an, dass die salpetrigen Dämpfe wasserstoffentziehend gewirkt haben. Die Fähigkeit, beim Erwärmen mit Alkohol in guter Ausbeute farbloses, gechlortes Thiodiphenylamin zu liefern, erinnert an das Verhalten des Chinons, das mit Chlorwasserstoff chloresubstituirtes Hydrochinon giebt, wobei ebenfalls die intensive Färbung der Ausgangssubstanz verschwindet.

Auf eine chinoide Natur kann man auch die an anderem Orte näher zu besprechende Thatsache zurückführen, dass unser Einwirkungsproduct von nitrosen Gasen auf Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt, bedeutende Mengen blauer Farbstoffe liefert, die als phenylirte und anilidophenylirte Thionine erkannt wurden.

Leider haben uns äussere Umstände die gemeinsame Fortführung dieser Untersuchung unmöglich gemacht, doch wird der Eine von uns, O. Unger, durch Ausdehnung der Versuche auf Methylthiodiphenylamin die merkwürdige Reaction näher aufzuklären versuchen.