

mit Sicherheit bewiesen worden ist.¹⁾ Es bestehen somit bei den Orthooxyazokörpern ganz ähnliche Verhältnisse wie bei zahlreichen anderen desmotropen Verbindungen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

444. F. Kehrmann und Eduard Bauer: Ueber die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1.4-Nitrochlorbenzol²⁾.

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden, um über die Natur einiger Substanzen ins Klare zu kommen, welche der Eine von uns gelegentlich einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit über das Thiophenacetin beobachtet hat.

Die zur Darstellung von *p*-Nitrothiophenetol nötige Lösung von *p*-Nitrothiophenolnatrium wurde in der Weise erhalten, dass ein Mol.-Gew. Nitrochlorbenzol portionsweise mit einer alkoholischen Lösung von 1 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Schwefelnatrium versetzt, und die dabei auftretende Erwärmung durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt wurde.

Die dunkelrothbraune Flüssigkeit wurde dann mit soviel Wasser versetzt, dass ein erneuter Zusatz keine krystallinische Ausscheidung mehr hervorbrachte. Das gelbrothe, wässrig-alkoholische Filtrat enthielt das Natriumsalz des Nitrothiophenols und lieferte durch Erwärmen mit Bromäthyl am Rückflusskühler das entsprechende Phenetol, während Krystallisationsversuche des hellgelben krystallinischen Niederschlages bald ergaben, dass ein Gemisch verschiedener Körper vorlag, über deren Natur die folgenden Versuche Aufschluss gegeben haben.

A. Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.

Durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure ging ein Theil mit hellgelber Farbe in Lösung. Ammoniak fällte daraus eine citronengelbe flockige Base, welche sich nach dem Trocknen und wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol in centimeterlange, orange-farbene Prismen mit bläulichem Flächenschimmer verwandelte. Die qualitative Untersuchung derselben ergab die Abwesenheit von Chlor, dagegen die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2S O_3$.

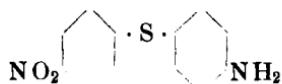
Procente: C 58.59, H 4.06, N 11.38, S 13.01.
Gef. • » 58.64, 58.69, » 4.39, 4.36, » 11.52, 11.44, • 13.13.

¹⁾ Vgl. z. B. Jacobson und Piepenbrink, diese Berichte 27, 2712.

²⁾ Die Einwirkung von Schwefelkalium auf *p*-Nitrochlorbenzol ist von C. Willgerodt studirt worden. Derselbe entdeckte das *p*-Nitrothiophenol und das zugehörige Disulfid (diese Berichte 18, 331).

Die Kohlenstoffbestimmung ergab richtige und unter einander übereinstimmende Zahlen nur dann, wenn die Substanz mit sehr viel feinpulverigem Kupferoxyd gemischt im Sauerstoff verbrannt wurde. Zum Zurückhalten des Schwefels diente eine 10 cm lange Schicht gekörntes Bleichromat. — Da sich die Schwefelbestimmung nach Carius als undurchführbar erwies (nach dem Erhitzen auf fast 300° fiel dieselbe noch bedeutend zu niedrig aus), wurde die Substanz, ca. 0.3 g, mit der 10fachen Menge Kaliumchlorat und reiner concentrirter Salpetersäure ca. 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt mit concentrirter Salzsäure eingedampft. In der wässrigen Lösung des Rückstandes wurde alsdann der Schwefel als schwefelsaures Baryum bestimmt. Das Erhitzen des Wasserbades geschah mittels einer Spiritusflamme.

Wie aus den folgenden Versuchen in Uebereinstimmung mit dem Resultat der Analyse hervorgeht, lag ein Nitroaminophenylsulfid nachstehender Constitution vor:



Dasselbe krystallisiert besonders hübsch aus Benzol in der beschriebenen Form vom Schmp. 143°, ist unlöslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mässig concentrirte Mineralsäuren lösen es bei Siedehitze leicht zu fast farblosen Flüssigkeiten, aus welchen während des Erkaltens die entsprechenden Salze in fast weissen Krystallen anschliessen. Das Chlorhydrat bildet glänzende weisse Nadeln, welche durch Wasser in Säure und Base zerlegt werden. Die Analyse des über Aetzkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}\text{O}_3)\text{HCl}$.

Procente: C 12.56, Base 87.08.

Gef. • • 12.68, » 86.38.

Kurzes Erwärmen mit Essiganhydrid verwandelt die Base in ein aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden Nadeln krystallisirendes Acetyl derivat vom Schmp. 193°, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}\text{O}_3$.

Procente: C 58.33, H 4.17.

Gef. » » 58.00, 58.10, » 4.35, 4.27.

Durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade wurde die gelbe Base ganz glatt in das von Merz und Weith¹⁾ entdeckte Thioanilin übergeführt, dessen

¹⁾ Diese Berichte 4, 384.

Constitution als Diparadiaminophenylsulfid vor Kurzem durch Nietzki und Bothof¹⁾ bewiesen worden ist.

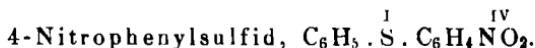
Zur Reindarstellung der Base wurde die Reductionslösung mit Natronlauge übersättigt, der weisse krystallinische Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die erhaltenen, hübsch ausgebildeten, farblosen Krystalle schmolzen bei 105—106° (Merz und Weith 105°, Nietzki und Bothof 108°) und zeigten sich mit einem zum Zwecke des Vergleiches aus Anilin dargestellten Präparat in jeder Hinsicht identisch.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S$.

Procente: C 66.66, H 5.55, N 12.96.

Gef. » » 66.81, » 5.70, » 13.17.

Die Auffassung der gelben Base vom Schmp. 143° als Nitroaminophenylsulfid konnte ferner als richtig bewiesen werden durch ihre Ueberführung in das noch unbekannte 4-Nitrophenylsulfid und den entsprechenden Aminokörper, und geht endlich unzweideutig aus der Thatsache hervor, dass sich dieselbe leicht in beliebiger Menge durch partielle Reduction des kürzlich¹⁾ beschriebenen Dinitrophenylsulfids mittels Schwefelammonium erhalten lässt.

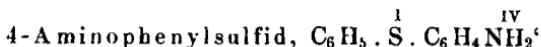


1 Mol.-Gew. des Nitroaminokörpers wurde in der gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst, 4 Mol.-Gew. verdünnte Schwefelsäure und zwei Mol.-Gew. Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt, und auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Stickstoffentwicklung erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt, und der nach dem Abdestilliren desselben bleibende, zum Theil krystallinisch erstarrte, dunkelbraune Rückstand nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroin ausgezogen. Die nach dem Behandeln mit Thierkohle hellgelbe Ligroinlösung schied nach entsprechender Concentration hellgelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle vom Schmp. 55° in reichlicher Menge aus, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NSO_2$.

Procente: C 62.33, H 3.89, N 6.06.

Gef. » » 62.02, » 3.98, » 6.22.



wurde genau wie das Thioanilin aus dem Nitroaminoproduct, durch Reduction des Nitrophenylsulfids mittels Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Uebersättigen mit Natronlauge und Umkristallisiren der abfiltrirten, gewaschenen und getrockneten Base aus

¹⁾ Diese Berichte 27, 3261.

Ligroin in farblosen, federbartartig gruppierten, glänzenden Krystallen vom Schmp. 93° erhalten. Dasselbe schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich darin zum Theil und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Wurde bei 100° getrocknet analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NS$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96.

Gef. » » 71.63, » 5.86, » 7.17.

Zum Unterschied von Tbioanilin gibt es mit engl. Schwefelsäure keine Violetfärbung.

Das Acetyl-derivat krystallisierte nach kurzem Erwärmen der Base mit Essiganhydrid aus, wurde durch Wasserzusatz vollends gefällt und schoss aus Alkohol in farblosen nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 146° an.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NSO$.

Procente: N 5.76.

Gef. » • 5.95.

In verdünnten Säuren ist das Aminophenylsulfid unter Salzbildung leicht löslich.

Reduction des *p*-Dinitrophenylsulfids mit alkoholischem Schwefelammonium.

Nach den Angaben von Nietzki und Bothof dargestelltes Dinitro-sulfid wurde mit einer gesättigten alkoholischen Schwefelammonium-lösung etwa 1/2 Stunde bei 50° und dann noch 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Dann wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand wiederholt mit heißer verdünnter Salzsäure ausgezogen. Auf Zusatz von Ammoniak fiel eine gelbe Base, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol durch Aussehen und Schmelzpunkt, sowie Schmelzpunkt ihres Acetyl-derivats mit Nitroaminophenylsulfid identisch erwies. Derselbe Körper ist nun aber auch in ziemlicher Menge in den Mutterlaugen von der Darstellung des Dinitrosulfids nach Nietzki und Bothof enthalten und konnte ohne Schwierigkeit daraus durch Ausziehen mit heißer verdünnter Salzsäure isolirt werden. Das Dinitrosulfid bildet ohne Zweifel das beste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Nitroamino-körpers.

B. Untersuchung des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Antheils.

Der nach dem Erschöpfen mit Salzsäure verbleibende hellgelbe Rückstand verwandelt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in krystallbenzolhaltige, fast farblose Prismen vom Schmp. 155°, deren durch Mischung mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung, sowie Chlor- und Stickstoff-Bestimmung die folgenden auf *p*-Dichlor-azoxybenzol stimmenden Zahlen lieferte:

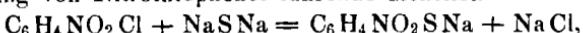
Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Cl_2N_2O$.

Proc.: C 53.93, H 3.00, N 10.48 Cl 26.59.

Gef. « » (54.12, 54.25) » (3.25, 3.14) » (10.57, 10.71) » (26.71, 26.82).

Das diese Substanz in der That vorlag, bewies der directe Vergleich mit einer nach den Angaben von Laubenheimer¹⁾ aus *p*-Chlornitrobenzol mittels alkoholischen Kalis dargestellten Probe, welche vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften ergab.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass bei Einwirkung von $1\frac{1}{2}$ Molekülen Schwefelnatrium auf *p*-Chlornitrobenzol nicht allein die zur Bildung von Nitrothiophenol führende Reaction



sondern gleichzeitig die zur Bildung des Sulfids Veranlassung gebende

$C_6H_4NO_2SNa + ClNO_2C_6H_4 \rightarrow C_6H_4NO_2 \cdot S \cdot NO_2C_6H_4 + NaCl$ stattfindet. Dinitrophenylsulfid wird jedoch durch das Schwefelnatrium zu Nitroaminosulfid reducirt.

Gleichzeitig und unabhängig von diesen Proessen giebt eine Reductionswirkung des Schwefelnatriums auf Chlornitrobenzol zur Bildung des Azoxykörpers Veranlassung.

Ein mit 2 Molekülen Schwefelnatrium ausgeführter Versuch ergab, neben Nitrothiophenol, als in Salzsäure löslichen Anteil des durch Wasser erhaltenen Niederschlags an Stelle des nur in Spuren vorhandenen Nitroaminokörpers grosse Mengen von Thioanilin und von *p*-Chloranilin, während der Azoxykörper im Rückstande verblieb.

Bei Anwendung gleicher Moleküle Schwefelnatrium und Chlornitrobenzol wurden dieselben Substanzen erhalten, wie mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelnatrium; jedoch blieb ein Theil des Chlornitrobenzols unangegriffen und konnte durch Destillation des in Salzsäure unlöslichen Niederschlags mit Wasserdämpfen isolirt werden.

Bei Anwendung endlich von 2 Mol. Chlornitrobenzol auf 1 Mol. Schwefelnatrium entstehen als Hauptprodukte Dinitrophenylsulfid neben Nitroaminophenylsulfid, falls man die Angaben von Nietzki und Bothof befolgt.

Je nach Art der Ausführung des Versuchs können daher durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf *p*-Chlornitrobenzol in alkoholischer Lösung die folgenden 7 Substanzen erhalten werden: *p*-Nitrothiophenol, Dinitrophenyldisulfid²⁾, Dinitrophenylsulfid, Nitroamino-

¹⁾ Diese Berichte 8, 1626.

²⁾ Der Schmelzpunkt des durch Luftoxydation des *p*-Nitrothiophenols erhaltenen Disulfids liegt bei 181° , wie von Willgerodt richtig angegeben ist. Da Leuckart (Journ. prakt. Chem. (2) 41, 199) für ein auf anderem Wege erhaltenes Präparat den Schmp. $168-170^\circ$ beobachtet hat, so ist anzunehmen, dass entweder beide Substanzen verschieden sind, oder dass das Leuckart'sche Disulfid nicht ganz rein war. Wir bemerken dieses, weil in der III. Auflage von Beilstein's Handbuch der richtige Willgerodt'sche Schmelzpunkt weggelassen und durch den wahrscheinlich unrichtigen Leuckart'schen ersetzt ist.

phenylsulfid, Diaminophenylsulfid, *p*-Dichlorazoxybenzol, *p*-Chloranilin, womit nicht gesagt sein soll, dass der eine oder andere in den Mutterlaugen befindliche Körper sich nicht der Auffindung entzogen haben könnte.

Genf. Universitätslaboratorium. Juli 1896.

445. Fr. Fichter: Ueber eine allgemeine synthetische
Methode zur Gewinnung von $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren.

(Eingegangen am 14. October.)

R. Fittig hat uns durch seine umfassenden Arbeiten über die ungesättigten Säuren eine genaue Kenntniss des Verhaltens der $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten einbasischen Säuren verschafft; er hat eine scharfe Trennung und Unterscheidung der zwei structurisomeren Reihen aufgefunden; und er hat das Material zu diesen Untersuchungen, die $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, durch seine Synthese der Paraconsäuren leicht zugänglich gemacht.

Viel mangelhafter sind unsere Kenntnisse über diejenigen ungesättigten Säuren, deren Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist. Es handelt sich hier nicht um Körper wie die Undecylensäure, für welche Krafft erst neuerdings¹⁾ wieder die Formel einer $\iota\zeta$ -ungesättigten Säure bewiesen und vertheidigt hat, sondern in erster Linie um $\gamma\delta$ - und $\delta\epsilon$ -ungesättigte Säuren.

Von den $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren stand bisher nur die $\gamma\delta$ -Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung, und es fehlte an einer Methode, um Homologe derselben zu gewinnen.

Es ist mir nun gelungen, eine Reaction zu finden, welche erlaubt, $\gamma\delta$ -Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett darzustellen, nämlich durch Destillation von δ -Lacton- γ -carbonsäuren. Diese Reaction lehnt sich an die Fittig'sche Darstellungsweise $\beta\gamma$ -ungesättigter Säuren durch Destillation der Paraconsäuren (γ -Lacton- β -carbonsäuren) an. Während indessen letztere leicht durch Condensation von Aldehyden mit bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid gewonnen werden, versagt eine analoge Reaction mit glutarsaurem Natrium²⁾, welche zu δ -Lacton- γ -carbonsäuren führen sollte. Derartige Säuren bilden sich aber quantitativ durch Reduction der entsprechend constituirten zweibasischen Keton-säuren resp. deren Ester, auf welchem Wege ja auch seiner Zeit

¹⁾ Diese Berichte 29, 2232.

²⁾ Fittig, Roedel, Brommert, Ann. d. Chem. 282, 334.