

110. G. Schultz und H. Beyschlag:

Über die Einwirkung von Schwefel auf *m*-Toluylendiamin¹⁾. I.

[Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Königl.
Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 13. Februar 1909.)

Die bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Amine erstrecken sich vorzugsweise auf das Studium seines Verhaltens gegenüber Anilin, dessen Homologen oder dessen Amido-Substitutionsprodukten. Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß entweder die Sulfide der genannten Körper entstehen, oder daß sich bei Gegenwart aliphatischer Radikale und bei tiefergehender Einwirkung Körper bilden vom Typ des Benzothiazols.

Über die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Diamine ist bis jetzt sehr wenig bekannt geworden. Bei den üblichen Darstellungs-methoden von Farbstoffen der Thiazinreihe aus *p*-Diaminen wird Schwefel indirekt eingeführt durch Zusammenoxydieren der Base mit Hydroverbindungen desselben (Schwefelwasserstoff, Thiosulfosäure). Die durch direkte Schwefel-Einwirkung, namentlich bei Gegenwart von Schwefelalkali auf *p*-Diamine entstehenden Körper sind schwarze substantive Farbstoffe, die ihrer Struktur nach völlig unbekannt, nach Vidal als den Thiazinen nahestehende Verbindungen anzusehen sind. Ein völlig anderes Bild bieten primäre *m*-Diamine in ihrem Verhalten gegenüber Schwefel. Diese reagieren im Gegensatz zu allen bisher beobachteten Fällen auffallend leicht mit elementarem Schwefel. Nach D.R.P. 86096²⁾ entstehen aus *m*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, 1,2,4-Triamidobenzol und Triamidodiphenyl durch Kochen in einem Lösungsmittel mit Schwefel wohlcharakterisierte schwefelhaltige Basen. Analogien im Bau der Moleküle haben bei den genannten Aminen auch ähnliche Erscheinungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Schwefel zur Folge: die leichte Durch-führbarkeit der Schwefelung erklärt sich als Resultat des reaktionsbegünstigenden Einflusses der beiden *m*-ständigen Aminogruppen des Basenmoleküls gegenüber dem zu ihnen mindestens einmal in *o*- bzw. *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatom. Dieses wird dadurch befähigt zum Austausch gegen andere Atome, wie Schwefel. Am Beispiel des *m*-Toluylendiamins, welches namentlich wegen seiner Beziehungen zu gelben und braunen Schwefelfarbstoffen Interesse ver-

¹⁾ Vergleiche hierüber auch die Dissertation von H. Beyschlag, 1908.

²⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikat., Bd. IV, 1055.

dient, konnte festgestellt werden, daß durch Schwefel-Einwirkung in alkoholischer Lösung Polysulfide dieser Base und nur solche entstehen. Dadurch unterscheiden sich diese Vorgänge, wie später ausgeführt werden wird, wesentlich von denen bei der Einwirkung von Schwefel auf Anilin oder Toluidin.

Die Entstehung von Thiokörpern aus *m*-Toluylendiamin beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Schwefel wird angezeigt durch die sich immer mehr vertiefende Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit und durch die Entwicklung von Strömen Schwefelwasserstoffs, welche an Intensität allmählich nachläßt, die aber selbst bei dreißigständigem Erhitzen noch nicht beendet ist. Der äußere Verlauf der Reaktion ist derselbe, sei es, daß auf ein Molekül Base ein Atom oder zwei (Patentbeispiel) bis drei Atome Schwefel einwirken. Mit zunehmender Menge des Schwefels erhöht sich die Neigung zur Abscheidung fadenziehender Körper, welche aber mit dem gelösten Reaktionsprodukt identisch sind. Dem kann durch Vermehrung des Alkohols, der bei der Reaktion nicht wahrnehmbar verändert wird, vorgebeugt werden. Bei Verwendung von weniger Schwefel bilden sich Produkte mit geringerem Gehalt an diesem, die aber in ihren Eigenschaften nicht beträchtlich von der schwefelreicherem Base abweichen.

Die entstehenden Polysulfide des *m*-Toluylendiamins (VI) sind ein gelbes (durch oxydierende Einflüsse grünstichiges) Pulver, welches bereits unter kochendem Wasser schmilzt. Es löst sich nicht oder nur wenig in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, gut in heißem Methyl- oder Äthylalkohol, Essigäther, leicht in Eisessig, Aceton oder Pyridin. Aus den Lösungen konnten bis jetzt keine ausgesprochenen Krystalle direkt erhalten werden.

Verdünnnte Säuren lösen leicht. Aus der nicht zu verdünnten salz- resp. schwefelsauren Lösung werden durch die konzentrierten Säuren die nun schwer löslichen Salze gefällt. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sehr lebhaft unter Rotfärbung der Lösung, welche nach längerer Einwirkung gelb wird. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird zunächst fein verteilter Schwefel abgeschieden; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler.

Alkalihydroxyde, Ammoniumhydroxyd und die entsprechenden Carbonate fällen aus den Salzlösungen die Base in Form gelber Flocken. Schwefelalkalien lösen glatt. Nitrit gibt in den schwach sauren Lösungen die Vesuvian-Reaktion.

Die Thiobase wird durch nascierenden Wasserstoff unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von fein verteilem Schwefel reduziert zu alkalilöslichem Thiophenol. Das Mercaptan ent-

steht auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Polysulfid in saurer Lösung. Dieser erweist sich als vorzügliches Mittel zur Reduktion der Polythiogruppe, wodurch alle nicht direkt mit dem Kohlenstoff verbundenen Schwefelatome entfernt werden.

Charakteristisch für die Polysulfide ist deren Neigung, namentlich in den Salzlösungen, Schwefel abzugeben. Je schwefelreicher die Produkte sind, desto unbeständiger werden sie und zerfallen unter Abspaltung von Schwefel in niedrigere, relativ beständigere Sulfide. Diese Vorgänge, welche schon beim Trocknen der noch feuchten Substanz stattfinden, führen in deren Salzlösungen zu überaus lästigen Abscheidungen von zunächst fein verteiltem Schwefel, welche beim Erwärmen reichlicher werden, jedoch bei stärkerem Abkühlen erst nach längerer Zeit eintreten. Auf diese Weise ist es möglich, wenigstens für kurze Zeit, klare Lösungen zu erhalten. Die Tendenz der Polysulfide, Schwefel abzugeben, äußert sich auch in der Fähigkeit derselben, in alkoholischer Lösung mit Quecksilber schon in der Kälte Schwefelquecksilber zu bilden, ebenso wird eine Silbermünze rasch geschwärzt. Alkalische Bleisalzlösung wird in der Kälte durch Entstehung von schwarzem Schwefelblei langsam verändert.

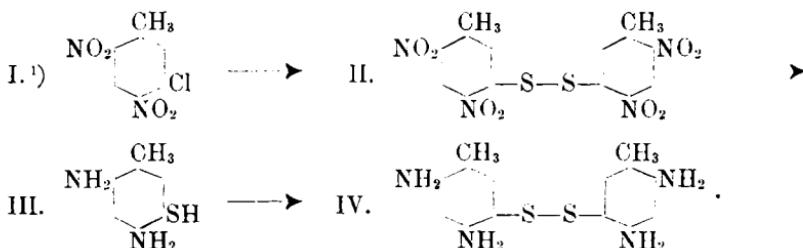
Beim Erhitzen der trocknen Base findet zunächst Abspaltung von Schwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, bei Temperaturerhöhung entweicht auch Ammoniak.

Es war möglich, aus den Polysulfiden Dithio-*m*-tolylendi-amin (IV) zu isolieren. Dieses bildet hellgelbe Nadeln, welche unter Zersetzung (zunächst Röterwerden) bei langsamem Erwärmen gegen 197° zu einer gelbroten Flüssigkeit schmelzen. Bei raschem Erhitzen im vorgewärmten Bade stieg der Schmelzpunkt bis 205°.

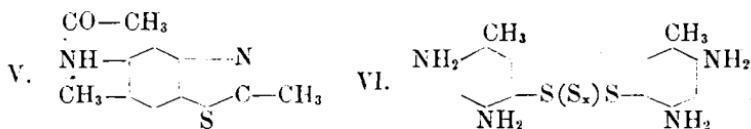
Die Lösungsverhältnisse sind ähnlich wie bei den Polysulfiden. In Wasser ist die Base, namentlich in der Wärme, nicht ganz unlöslich. Die Reaktionen verlaufen in derselben Weise wie bei den Polysulfiden, sind jedoch wegen der Einheitlichkeit der Substanz schärfer. Oxydationsmittel liefern schwarze bis braune Niederschläge resp. rote Lösungen, welche bei intensiver Einwirkung gelb werden. Schwefelalkalien und Natriumbisulfit lösen rasch. Reduktionsmittel erzeugen das Mercaptan.

Die Konstitution der genannten Verbindungen ergibt sich aus Folgendem: In dem oben beschriebenen Dithio-*m*-tolylendi-amin konnten qualitativ (Vesuvin-Reaktion) metaständige Aminogruppen nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung bestätigte das Vorhandensein von vier Aminogruppen im Molekül. Untersuchungen über die Gruppierung des eingetretenen Schwefels führten zur Feststellung einer Disulfidbindung. Reduktion durch Natriumsulfid oder Zink und Salzsäure

gab alkalilösliches Mercaptan, welches sich durch Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung glatt und quantitativ zum Ausgangsmaterial zusammenoxydieren ließ. Überlegungen über den vermutlichen Eintrittsort von Schwefel veranlaßten, ein Dithio-*m*-toluylendiamin bekannter Konstitution nach folgendem Schema zu synthetisieren:



Das erhaltene 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid (IV) erwies sich tatsächlich als völlig identisch mit dem Dithio-*m*-toluylendiamin, für welches demzufolge die Struktur erwiesen ist. Die angenommene Konstitution wird noch gestützt durch die glatte Überführbarkeit des Dithio-*m*-toluylendiamins in ein Derivat des Benzothiazols, *p*-Methyl-*m*-acetylamino- μ -methylbenzothiazol (V), durch Acetylierung bei gleichzeitiger Reduktion. Die Beziehungen zwischen Dithio- (IV) und Polythio-*m*-toluylendiamin (VI) ergaben sich



ohne weiteres aus der Überführbarkeit beider in das *m*-Diamino-*m*-thiokresol (III) durch Reduktion, wobei ersteres Schwefelwasserstoff entwickelt unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Andererseits ist das Disulfid befähigt, Schwefel aufzunehmen und wieder in das Polythio-*m*-toluylendiamin überzugehen.

Experimenteller Teil.

Polysulfide des *m*-Toluylendiamins (VI).

Eine Lösung von 25 g *m*-Toluylendiamin in 200 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 13 g Schwefel 5—6 Stunden unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Bald fängt der Alkohol an, lebhaft zu schäumen unter Entwicklung beträchtlicher Mengen von Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2506 [1900].

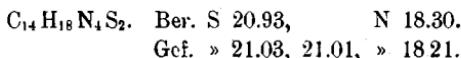
wasserstoff. Allmählich vermindert sich die Gasentwicklung, ohne jedoch vollständig aufzuhören. Nach dem Wegdestillieren des Alkohols wird der zurückbleibende, schwer bewegliche, ölige Rückstand unter starker Kühlung mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Lösung rasch filtriert. Durch konzentrierte Sodalösung fällt die Base aus dem rotgelben Filtrat in Form hellgelber Flocken aus.

Dithio-*m*-toluylendiamin, 1-Methyl-2.4-diaminophen-5-disulfid.

a) Isolierung aus den Polysulfiden.

Man löst die oben erhaltenen Polysulfide in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und fällt durch Zugabe des 2- bis 3-fachen Volums konzentrierter Salzsäure das nun schwer lösliche Hydrochlorid. Diese Operation wird nach 24-stündigem Stehen wiederholt, das erhaltene Salz in ziemlich viel Wasser gelöst und daraus mit konzentrierter Glaubersalz-Lösung die gereinigte Thiobase in Form schöner hellgelber Flocken abgeschieden (im Filtrat sind unreinere Produkte gelöst). Die erhaltene Base wird in der gerade notwendigen Menge verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch konzentrierte Natriumacetatlösung gefällt und der abgeschiedene Körper sofort der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Zunächst scheiden sich aus den heiß gesättigten, dunkel gefärbten Lösungen etwas derbe, krystallähnliche Gebilde, hernach gelbbraune Krusten ab, welche noch nicht reine Substanz darstellen. Die letzten Fraktionen aus den rein gelb gefärbten Lösungen liefern schöne, gelbe, büschelförmig gruppierte Nadelchen. Diese wurden noch zweimal umkristallisiert und waren dann analysenrein (Ausbeute wenige Gramm).

0.0988 g Sbst.: 0.1513 g BaSO₄. — 0.1019 g Sbst.: 0.1618 g BaSO₄. — 0.1093 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 718 mm).



0.1290 g Sbst. erforderten zur Diazotierung unter Einhaltung der für *m*-Diamine gebräuchlichen Vorsichtsmaßregeln 17.9 ccm Natriumnitritlösung (10.45 ccm davon entsprechen $\frac{1}{1000}$ Mol. NaNO₂); ber. 17.79 ccm.

b) Synthese des Dithio-*m*-toluylendiamins.

Dieselbe erfolgt, von *m*-Chlortoluol aus über *m*-Dinitro-*m*-chlor-toluol (I), in welchem durch doppelte Umsetzung mit Natriumdisulfid Chlor gegen Schwefel ausgetauscht wird¹⁾.

¹⁾ Vergl. Blanksma, Chem. Zentralbl. 1901, I, 1363.

a) Tetranitro-ditolyl-disulfid, 1-Methyl-2,4-dinitrophen-5-disulfid. 8.7 g Dinitro-*m*-chlortoluol werden in 25 ccm Alkohol gelöst. Ferner werden 4.8 g trocknes, krystallisiertes Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9$ aq) in 50 ccm Alkohol, dem einige Tropfen Wasser zugegeben wurden, nach Zusatz von 0.64 g Schwefel gekocht bis zur völligen Lösung desselben. Hierbei entsteht wohl hauptsächlich Natriumdisulfid¹⁾. -- Zu der warmen alkoholischen Lösung des Nitrokörpers fügt man tropfenweise die Schwefelnatriumlösung. Sofort beginnt unter starker Wärmeentwicklung die Abscheidung von gelben, krystallinischen Reaktionsprodukt. Nach 1—2-stündigem Kochen am Rückflußkühler wird das schwer lösliche Disulfid von der Reaktionslösung abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und getrocknet.

Hellgelbe, stark glänzende Nadeln aus Nitrobenzol + Alkohol, lange, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol + Solventnaphtha oder Lamellen aus Xylool. In niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich beim Erwärmen in Nitrobenzol, Naphthalin, Benzoësäureester, Anilin (hier unter Dunklerwerden der Lösung). Pyridin löst rasch, beim Erhitzen der Lösung tritt lebhafte Reaktion ein (vergl. Ann. d. Chem. **380**, 361 usw.).

Die Substanz wird am Licht, besonders bei direkter Bestrahlung der Sonne dunkler (ebenso die Amidoverbindung). Bei raschem Erhitzen verpufft sie; vor dem Schmelzen (gegen 265°) tritt völlige Zersetzung ein unter Schwarzfärbung.

0.0837 g Sbst.: 0.0906 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OsN}_4\text{S}_2$. Ber. S 14.70. Gef. S 14.86.

β) Dithio-*m*-toluylendiamin, synthetisches. Je 2.6 g Nitrokörper werden mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür in 60 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Der Beginn der Reduktion, welche durch Zugabe von etwas Zinnfolie unterstützt wird, ist von schwacher Wärmeentwicklung begleitet. Man überläßt nun das Gemisch unter öftmaligem kräftigem Umschütteln während einiger Tage sich selbst. Die Operation wird durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und etwas Schwefel hinterbleibt, beendet. Ein Zinndoppelsalz scheidet sich nicht ab.

Deshalb, und da das entstandene Mercaptan als solches nicht isoliert zu werden braucht, wird aus der viel Zinn enthaltenden Lösung

¹⁾ Vergl. Ztschr. für anorg. Chem. **43**, 53 [1905]. Daß nebenher auch Polysulfide entstehen, ergibt sich aus dem Umstand, daß das Tetranitro-ditolyl-disulfid (Rohprodukt) bei der Reduktion Schwefelwasserstoff entwickelt unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefel.

dieses nach dem Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniumhydroxyd — bierbei ist sehr gut zu kühlen — durch Einstellen von reinstem Stangenzink abgeschieden. Die völlig farblose, zinlfreie Lösung wird unter starker Kühlung so lange mit konzentrierter Ammoniumhydroxydlösung versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Beim Durchleiten eines mäßigen Luftstromes durch die klare ammoniakalische Lösung scheidet sich das Disulfid in kleinen, mikroskopischen Nadelchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch konzentrierte Natriumacetatlösung als sehr reines, hell schwefelgelbes Pulver gefällt werden. Das Disulfid wird sofort aus Alkohol umkristallisiert; man erhält ca. 1 g gelber, büschelförmig gruppierter Nadelchen.

0.0817 g Sbst.: 0.1247 g BaSO₄. — 0.1130 g Sbst.: 18.17 ccm N (19°, 715 mm).

C₁₄H₁₈N₄S₂. Ber. S 20.93, N 18.30.

Gef. » 20.96, » 18.20.

Durch Vergleich des synthetischen Produktes mit dem aus den Polysulfiden dargestellten Disulfid konnte in allen Einzelheiten völlige Übereinstimmung beider Körper hinsichtlich ihres Verhaltens festgestellt werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes, welche gleichzeitig an Proben beider Thiokörper, sowie an einem Gemenge gleicher Teile derselben vorgenommen wurde, trat (bei allmählichem Anwärmen) zwischen 196° und 197° gleichzeitig Schmelzen aller drei Proben ein.

c) Darstellung von Dithio-*m*-toluylendiamin aus den Polysulfiden des *m*-Toluylendiamins über das Mercaptan.

25 g *m*-Toluylendiamin werden in 500 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 19.5 g fein pulverisiertem Schwefel 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung wird dann in einen halben Liter Wasser, welches mit 30 ccm Salzsäure angesäuert ist und dem etwa 100 g E's zugegeben wurden, gegossen. Dabei entsteht eine ganz klare Lösung der Polysulfide. Die im Kolben zurückgebliebenen harzigen Produkte werden in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung gelöst und beide Lösungen in einem Kolben vereinigt.

Die abgekühlte saure Lösung wird nun unter häufigem Umschütteln mit Schwefelwasserstoff gesättigt und über Nacht unter dem im Entwicklungsapparat erzeugten Gasdruck belassen. Die Lösung wird gewöhnlich nicht vollständig farblos. Die rotgelbe Färbung, welche von kleinen Mengen oxydierter Substanz herröhrt, verschwindet aber nach tropfenweisem Zusatz von salzsaurer Zinnchlorürlösung, was so lange

fortgesetzt wird, bis sich braunes Zinnsulfür abscheidet. Die entstandenen Niederschläge können nur leicht durch Filtration (zweckmäßig in eine mit Kohlensäure gefüllte Saugflasche) von der farblosen Lösung getrennt werden. Die Reinheit des nun abzuscheidenden Disulfids wird wesentlich erhöht, wenn man durch Evakuieren (Kohlensäure-Atmosphäre) den gelösten Schwefelwasserstoff so vollständig wie möglich entfernt.

Die Thiophenol-Lösung wird alsdann mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt, bis gerade eine bleibende Trübung entsteht und durch Hindurchleiten eines mäßigen Luftstromes das Mercaptan zu schwer löslichem Disulfid oxydiert. Letzteres fällt in Form kleiner, hell schwefelgelber Nadelchen aus. Durch sukzessiven Zusatz von Natriumacetatlösung wird die Abscheidung an Disulfid noch vermehrt. So lange Thiophenol in genügender Menge vorhanden ist, bleibt die Lösung schwach hellgelb. Nach 8—10-stündiger Operation beginnt die Flüssigkeit sich zu verfärben und nimmt nach wenigen Minuten schmutzig grüngelben Ton an. Es muß das Disulfid deshalb vor Eintritt dieses Zeitpunktes filtriert werden. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Ammoniumhydroxyd noch einen geringen Niederschlag. Die Vesuvian-Reaktion ist noch sehr deutlich.

Das vorliegende Produkt wird in Salzsäure gelöst, mit Natriumacetatlösung als hellgelbes, krystallinisches, krystallinisches Pulver gefällt und mit Wasser wenig nachgewaschen. Es stellt so ein Disulfid von außerordentlicher Reinheit dar; deshalb zeigt es auch einen etwas höheren Schmelzpunkt als die oben beschriebenen Produkte: gegen 215° (rasches Erwärmen des vorgewärmten Bades).

Die Ausbeute beträgt 25 g, d. i. 82%.

0.1717 g Sbst.: 0.3434 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.2035 g Sbst.: 0.4096 g CO₂, 0.1198 g H₂O. — 0.0861 g Sbst.: 0.1320 g BaSO₄. — 0.1304 g Sbst.: 0.1978 g BaSO₄. — 0.1714 g Sbst.: 28.5 ccm N (17¹/₂°, 720 mm).

C₁₄H₁₈N₄S₂. Ber. C 54.85, H 5.93, S 20.93, N 18.30.
Gef. » 54.86, 54.89, » 6.53, 6.58, » 21.05, 20.83, » 18.51.

Benzoylverbindung des Dithio-*m*-toluyldiamins,
(C₆H₅CO.NH)₂C₆H₂(CH₃)S₂(CH₃)C₆H₂(NH.CO.C₆H₅)₂,

durch Benzoylierung des Disulfids nach Schotten-Baumann erhalten.

Büsselförmig gruppierte Nadelchen aus Eisessig, in den niedrig siedenden Lösungsmitteln wenig löslich. Längeres Erwärmen in hochsiedenden Lösungsmitteln beeinträchtigt die Krystallisationsfähigkeit.

0.1374 g Sbst.: 0.0904 g BaSO₄. — 0.2368 g Sbst.: 16.8 ccm N (21°, 724 mm).

C₄₂H₃₄O₄N₄S₂. Ber. S 8.87, N 7.75.
Gef. » 9.03, » 7.85.

Benzylidenverbindung des Dithio-*m*-toluylendiamins, ($C_6H_5 \cdot CH \cdot N_2C_6H_2(CH_3)S_2(CH_3)C_6H_2(N \cdot CH \cdot C_6H_5)_2$), scheidet sich in Form schöner, hellgelber Nadelchen aus, wenn man eine alkoholische Lösung von Dithio-*m*-toluylendiamin nach Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd 1—2 Stdn. am Rückflußkühler kocht und erkalten läßt.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schöne, weiße, schwach gelbstichige Nadeln aus Ligroin. Schmp. 152—153°.

0.1536 g Sbst.: 0.1091 g $BaSO_4$. — 0.1893 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 726 mm).

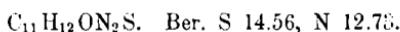


Gef. » 9.75, » 8.92.

p-Methyl-*m*-acetylarnino- μ -methylbenzothiazol (V). 3 g krystallisiertes Disulfid, vermischt mit 1 g Zinkstaub, werden mit 30 g Eisessig und hernach mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzt und die unter Wärmeentwicklung eingetretene Reaktion durch mäßiges Erhitzen zu Ende geführt. Die ursprünglich hellgelbe Lösung wird farblos, und eine Probe davon liefert keine Diazoverbindung mehr. Man verdünnt mit Wasser und engt nach dem Filtrieren von noch ungelöstem Zink vorsichtig auf dem Wasserbad ein. Wenn der größte Teil der Essigsäure verjagt ist, scheiden sich schöne Nadeln von großer Reinheit ab. Nach dem Neutralisieren der Mutterlauge können neue Krystalle gewonnen werden. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird die Substanz analyserein.

Farblose Nadeln vom Schmp. 180—181°, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.1147 g Sbst.: 0.1220 g $BaSO_4$. — 0.1178 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 706 mm).



Gef. » 14.60, » 12.65.

m-Diamino-*m*-thiokresol, 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-thiol (III).

15 g Dithio-*m*-toluylendiamin werden in 20 ccm Salzsäure, welche mit Wasser auf 400—500 ccm verdünnt ist, aufgenommen. In die kalte Lösung wird unter kräftigem Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur völligen Sättigung und die Lösung durch Einwirkung dieses Gases unter Druck während 24 Stdn. sich selbst überlassen. Nötigenfalls werden die Oxydationsprodukte durch einige Tropfen Zinnchloridlösung reduziert. Man filtriert die farblose Lösung in eine mit Kohlensäure gefüllte Saugflasche.

a) Aus dem klaren, höchstens ganz schwach gelb gefärbten Filtrat, welches noch große Mengen Schwefelwasserstoff gelöst enthält, wird das Thiophenol sofort durch Hinzufügen einer gesättigten Lösung

von Natriumacetat als krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Dieser wird möglichst schnell abgesaugt und auf porösem Ton rasch getrocknet. Ausbeute: über 10 g Mercaptan. Aus dem Filtrat können noch etwa 4 g Disulfid zurückgewonnen werden.

b) Da die Oxydation des Thiophenols auch in trockner Substanz sehr rasch verläuft, hingegen in stark saurer Lösung weniger schnell vor sich geht, wurde auch das Dichlorhydrat des *m*-Toluylendiamin-mercaptans dargestellt und dieses analysiert.

Zu diesem Zweck wird die vom Schwefel abfiltrierte Lösung (s. oben) mit etwa 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und in einer Kohlensäure-Atmosphäre unter verminderterem Druck eingeengt. Bei genügender Konzentration scheidet sich das salzaure Salz in weißen Nadeln ab, welche abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen und aus wäßrig-alkoholischer Lösung (unter Zugabe einiger Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure und einiger Tropfen salzsaurer Zinnchlorürlösung) umkristallisiert wurden.

m - Diamino - *m* - thiokresol. Hellgelbe Nadelchen, in den Lösungsmitteln leichter löslich als das entsprechende Disulfid, auch in Wasser in beträchtlicher Menge löslich. Gibt charakteristische Blei- und Quecksilberverbindungen. Es oxydiert sich sehr rasch zu Disulfid, so daß eine vollständige Lösung durch Alkalien nach kurzer Zeit unmöglich ist.

Dichlorhydrat des *m*-Diamino-*m*-thiokresols. Nadeln, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure. Die Oxydation der Salzlösungen erfolgt um so langsamer, je größer der Überschuß an freier Säure ist.

0.0601 g Sbst.: 0.0754 g AgCl. — 0.0993 g Sbst.: 0.1032 g BaSO₄. — 0.0871 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 704 mm).

C₇H₁₂N₂Cl₂S₂. Ber. Cl 31.32, S 14.19, N 12.34.
Gef. » 31.02, » 14.27, » 12.23.

München, den 12. Februar 1909.