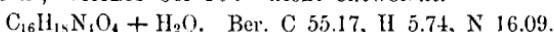
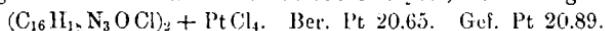


wenig Wasser aus Alkohol umkristallisiert. So wurden schöne metallgrüne, lange Nadeln erhalten, welche schon in kaltem Wasser reichlich mit grünblauer Farbe löslich sind. Wie beim Methylenblau, ist die verdünnte wässrige Lösung bedeutend grünstichiger als die konzentrierte. Die Lösungen schmecken bitter und scheinen nicht zu fluorescieren. Tannierte Baumwolle wird in blauen Tönen angefärbt, welche ein wenig grüner sind wie die mit Methylenblau erhaltenen Färbungen. Kalte verdünnte Lösungen werden durch Ammoniak, Carbonate und sogar durch Ätzlaugen nicht gefällt. Die verdünnte, mit Lauge versetzte, blaue Lösung gibt an Äther nichts ab, verhält sich also genau wie Methylenblau. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz zeigte, daß dieses Nitrat, wie das so häufig bei Nitraten stark basischer Farbstoffe der Fall ist, ein Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 100° nicht entweicht.



Gef. » 54.95, » 6.07, » 15.81.

Das Chloroplatinat fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats in Gestalt eines schwarzblauen mikrokristallinischen Niederschlags aus, der in Wasser ganz unlöslich ist. Es wurde zur Analyse¹⁾ bei 120° getrocknet.



Mülhausen i. Els., 14. März 1909. Städt. Chemie-Schule.

198. O. Hinsberg: Über α - und β -Acetanilid-disulfoxide.

(Eingegangen am 27. März 1909.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe²⁾, nehmen die organischen Sulfide und Disulfide beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte 1 resp. 2 Atome Sauerstoff auf und gehen dabei in Sulfoxide resp. Disulfoxide über. Eine Ausnahme von dieser Regel scheint — wie bereits beiläufig mitgeteilt wurde — das α - p , p' -Dithioacetanilid³⁾ zu machen; es nimmt, obgleich es 2 Atome Schwefel enthält, nur ein Atom Sauerstoff auf unter Bildung einer Verbindung,

¹⁾ Analyse des Hrn. Gorski. ²⁾ Diese Berichte 41, 2836, 4294 [1908].

³⁾ Ich habe in meinen Abhandlungen, diese Berichte 39, 2427 [1906] und 41, 626 [1908] das längst bekannte metastabile Dithioacetanilid vom Schmp. 215° als β -Verbindung von seinen Isomeren unterschieden. Es scheint nun zweckmäßiger, dieser Form den α -Index zu geben; die labile Form vom Schmp. 182° muß dann als β -Dithioacetanilid bezeichnet werden. Ich werde diese Bezeichnungsweise von jetzt ab durchführen. Also: α -Dithioacetanilid Schmp. 215°; β -Verbindung Schmp. 182°, γ -Verbindung Schmp. 120—122°.

welcher provisorisch die Formel $C_6H_4(NH.CO.CH_3).S.SO.C_6H_4$
 $.NH.CO.CH_3$ zugeteilt wurde.

Eine genauere Untersuchung der Verbindung hat nun ergeben, daß diese Formulierung unzutreffend ist, und daß überhaupt keine Ausnahme von der oben erwähnten Regel vorliegt. Kocht man die Verbindung nämlich kurze Zeit mit Eisessig, so wird sie in α -Dithioacetanilid und eine neue Verbindung, welche als Acetanilid-disulfoxid, $C_6H_4(NH.CO.CH_3).SO.SO.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, aufgefaßt werden muß, zerlegt. Sie ist demnach sehr wahrscheinlich anzusehen als eine Verbindung von α -Dithioacetanilid mit dem eben erwähnten Disulfoxid und es kommt ihr das doppelte Molekulargewicht, $C_{22}H_{32}N_4O_6S_4$, zu.

Das bei der Zerlegung erhaltene Disulfoxid krystallisiert aus Eisessig mit 2 Mol. Krystall-Essigsäure in gelben Blättchen, welche bei 190° schmelzen.

Die Verbindung wird durch längeres, etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit Eisessig weiter verändert und geht dabei in ein isomeres Disulfoxid über, das aus Essigsäure ebenfalls mit 2 Mol.-Gew. des Lösungsmittels krystallisiert, und zwar in vollkommen farblosen Nadeln, welche bei 230° schmelzen.

Ich unterscheide die beiden isomeren Disulfoxide durch die Indices α und β . Da sie sich chemisch nahezu vollkommen gleich verhalten, liegt keine Veraulassung vor, ihnen verschiedene Strukturformeln zu erteilen; man wird vielmehr, wie ich dies bereits zur Erklärung der Isomerieerscheinungen bei den Dithioacetaniliden getan habe¹⁾, auf die Eigenschaften des Schwefelatoms als des Trägers einer neuen Art von Isomerie, zurückgreifen müssen.

Doppelverbindung α -Dithioacetanilid- α -acetaniliddisulfoxid, $C_6H_4(NH.CO.CH_3).S.S.C_6H_4(NH.CO.CH_3) + C_6H_4(NH.CO.CH_3).SO.SO.C_6H_4.NH.CO.CH_3$.

Eine heiße Auflösung von 10 g α -Dithioacetanilid in 100 ccm Eisessig wird, um eine möglichst feine Krystallabscheidung zu erzielen, unter Umschwenken rasch abgekühlt. Man fügt zu dem entstandenen Krystallbrei 60 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3-proz.) und läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschwenken ca. 4 Wochen lang an einem $25-30^\circ$ warmen Ort stehen. Hierauf wird das Reaktionsprodukt, ein ziemlich schweres, sandiges Pulver, von der überstehenden Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Es wird dann 2-3-mal mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht, wobei etwas unverändertes Dithioacetanilid in Lösung geht. Das als

¹⁾ Diese Berichte 41, 627 [1908].

Rückstand verbleibende Krystallpulver (7 g) enthält als Nebenprodukt kleine Mengen von freiem α -Acetaniliddisulfoxid in Form von gelben Prismen. Diese lassen sich durch wiederholtes Auskochen mit etwas größeren Mengen von Alkohol oder Aceton entfernen. Der nun verbleibende Rückstand besteht aus der reinen Doppelverbindung: farblose Blättchen, welche in Alkohol, Eisessig und Aceton auch in der Wärme schwer löslich sind und bei 178° zu einer dunklen Flüssigkeit, die sich einige Grad höher zersetzt, schmelzen.

Die neue Verbindung lässt sich stundenlang mit Wasser kochen, ohne eine nennenswerte Zersetzung zu erleiden; auch beim Erhitzen auf 120° tritt keine Veränderung ein, dagegen wird sie — wie schon in der Einleitung erwähnt — durch kurzes Kochen mit Eisessig in ihre Komponenten zerlegt. Beim Erwärmen mit Eisessig, Jodwasserstoffsaure und schwefliger Säure wird sie in α -Dithioacetanilid zurückverwandelt.

Recht merkwürdig ist ihr Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wie folgender Versuch beweist:

5 g der Doppelverbindung werden mit 2—3 Vol. Sand gemischt und portionenweise im Reagensrohr in ein auf 170° vorgewärmtes Ölbad getaucht, das während des einige Minuten dauernden Eintauchens weiter auf 200° erhitzt wird. Die in verschiedenen Röhrchen verteilte Reaktionsmasse wird zunächst im Mörser zerrieben und dann mit heißem Eisessig ausgezogen. Das aus der grün gefärbten Eisessiglösung durch Wasser und Kochsalz ausgefällte Rohprodukt lösst sich in Aceton unter Hinterlassung eines grünschwarzen Harzes. Die Acetonlösung gibt beim Erkalten eine Krystallisation feiner Nadelchen, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und Alkohol gereinigt werden. Man erhält so farblose Nadeln, welche in Eisessig, Alkohol und Aceton leicht löslich sind und bei 180° schmelzen. Die Verbindung enthält keine Sulfoxidgruppe mehr, da sie beim Erwärmen mit Eisessig, Jodwasserstoff und schwefliger Säure nicht verändert wird. Sehr wahrscheinlich ist sie identisch mit dem β -Dithioacetanilid, für welches der Schmelzpunkt früher bei 182° angegeben wurde¹⁾. Bei einem zweiten Versuch wurde die Verbindung übrigens gemischt mit α -Dithioacetanilid erhalten, wie die Schmelzerscheinung

¹⁾ Diese Berichte 39, 2429 [1906]. Leider steht mir zur vollkommenen Sicherstellung der Identität kein Vergleichspräparat zur Verfügung, da die Darstellung der β -Verbindung durch Acetylieren von Dithioanilin in meinem Laboratorium, welches mit Krystallchen der α -Verbindung infiziert ist, nicht mehr gelingt, und da meine älteren Präparate sich längst in die α -Verbindung umgelagert haben.

— Beginn des Schmelzens bei 178° , Ende bei 210° — deutlich anzeigen. Der in Aceton leicht lösliche Teil des Reaktionsprodukts läßt sich durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure leicht in fester Form gewinnen. Zur Reinigung wird er nochmals mit wasserfreiem Aceton behandelt, wobei noch eine kleine Menge von β -Dithioacetanilid zur Abscheidung gelangt. Schließlich wird einige Male aus verdünntem Aceton umkristallisiert. Man erhält so ein farbloses oder schwach gelbes, kristallinisches Pulver, welches bei 118° schmilzt und in Alkohol, Eisessig und Aceton auch in der Kälte leicht löslich ist. Die im Exsiccator oder an der Luft getrocknete Verbindung verliert bei 130° ungefähr 2.5 % an Gewicht, was $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser entspricht; ich muß es aber unentschieden lassen, ob hier wirklich Krystallwasser oder etwa ein Rest von Aceton vorliegt.

Die hier beschriebenen Eigenschaften erinnern sehr an diejenigen des γ -Dithioacetanilids, welches sich durch Belichtung der α -Verbindung in Eisessiglösung herstellen läßt, doch sind einige Differenzen vorhanden. Das aus wäßrigem Methylalkohol abgeschiedene γ -Dithioacetanilid schmilzt nach meinen früheren Angaben¹⁾ um einige Grade höher und verliert beim Erhitzen auf 130° ein Mol. Krystallwasser. Ich habe daher zur Aufklärung der Differenz das γ -Dithioacetanilid ebenfalls in der vorher beschriebenen Weise mit Aceton behandelt und nun ein Präparat erhalten, welches sich kaum noch von dem auf dem anderen Wege hergestellten unterscheidet (Gewichtsverlust bei 130° der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung 2.7 %; Schmp. $118-120^{\circ}$).

Beim Erhitzen der Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2 + C_{16}H_{16}N_2S_2O_4$ tritt demnach eine komplizierte Zersetzung ein, als deren Endprodukte α -, γ - und sehr wahrscheinlich β -Dithioacetanilid erhalten werden, neben einer grünschwarzen, harzigen Substanz.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Doppelverbindung $C_{32}H_{32}N_4S_4O_6$ offenbar nur mit dem α -Dithioacetanilid in direkter, genetischer Beziehung steht, denn sie wird aus dieser Substanz durch Oxydation gewonnen und durch Reduktion in sie zurückverwandelt. Die beiden isomeren Formen sind daher Produkte einer sekundären Reaktion.

Zur Analyse wurde die Doppelverbindung im Exsiccator getrocknet.

$C_{32}H_{32}N_4S_4O_6$. Ber. C 55.18, H 4.59.
Gef. » 55.71, 54.54, 54.79, 54.85, » 4.51, 4.62, 4.77, 4.76.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 630 [1908].

α-Acetanilid-disulfoxid,
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH.CO.CH}_3).\text{SO.SO.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3$.

Bei der Oxydation des α -Dithioacetanilids mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen, wie schon erwähnt, neben der eben beschriebenen Doppelverbindung kleine Mengen (einige Proz.) des freien α -Disulfoxids als Nebenprodukt. Zur Isolierung desselben kocht man das Rohprodukt der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dithioacetanilid mit wenig Alkohol aus und extrahiert dann den Rückstand so lange mit etwas größeren Quantitäten siedenden Alkohols, bis die gelben Krystallchen des α -Disulfoxids in Lösung gegangen sind. Daselbe wird dann durch Ausfällen mit Wasser und Kochsalz isoliert und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

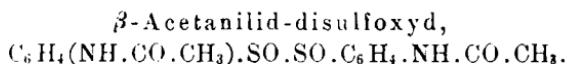
Will man das Disulfoxyd aus der Doppelverbindung $C_{32}H_{32}N_4S_4O_6$ herstellen, so übergießt man diese mit der ca. 100-fachen Menge Eisessig, erhitzt rasch zum Sieden und hält 1—2 Minuten lang auf Siedetemperatur. Die entstandene gelb gefärbte Lösung läßt beim Erkalten zuweilen noch etwas unveränderte Doppelverbindung fallen, von welcher man abgießt. Nach längerem, etwa 12-stündig. Stehen scheidet die Lösung dann die gelben Blättchen des α -Disulfoxys ab. Die überstehende Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von α -Dithioacetanilid neben wenig Disulfoxyd; eine quantitative Trennung der beiden Verbindungen ist leider nicht möglich, da sich kein geeignetes Lösungsmittel hierfür findet; doch konnte festgestellt werden, daß ungefähr gleiche Gewichtsmengen der beiden Verbindungen gebildet werden.

α -Acetaniliddisulfoxid krystallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen, welche 2 Mol. Krystallessig enthalten und bei 190° unter Braufärbung und Zersetzung schmelzen. Durch Erhitzen auf 130° oder durch andauerndes Auswaschen mit warmem Wasser erhält man die Verbindung frei von Essigsäure in Form eines gelben krystallinischen Pulvers, das sich in Alkohol mäßig leicht und zwar vollkommen farblos auflöst. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und schwefliger Säure geht das Disulfoxid in α -Dithioacetanilid über. Bringt man es in alkoholischer Lösung mit letzterer Verbindung zusammen und erwärmt einige Zeit, so wird die Doppelverbindung $C_{32}H_{32}N_4S_4O_6$ regeneriert; der Versuch bedarf jedoch der Wiederholung.

Zur Analyse wurde die aus Essigsäure krystallisierte Substanz mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Bestimmung der Krystall-Essigsäure geschah durch Erhitzen der kurze Zeit über Natronkalk getrockneten Krystalle auf 130°.



Gef. » 24.95, 23.56.



Die Verbindung läßt sich aus der isomeren α -Verbindung erhalten, wenn man deren Eisessiglösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden erhitzt.

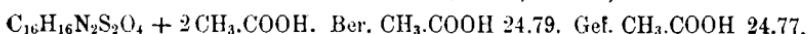
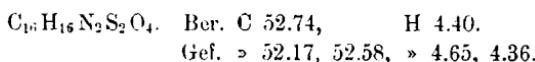
Bequemer und zur Herstellung größerer Mengen geeigneter ist folgende Methode: Das oben beschriebene Gemisch der Doppelverbindung mit wenig α -Disulfoxid wird mit der 50-fachen Menge Essigsäure übergossen, worauf man eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die hiernach entstandene klare Lösung füllt sich nach dem Erkalten mit farblosen Nadelchen, welche vollkommen einheitlich aussehen, in Wirklichkeit aber ein Gemisch von α -Dithioacetanilid und β -Disulfoxid sind, wobei jede der Komponenten 2 Mol. Krystall-Eisessig enthält.

Zur Isolierung des β -Disulfoxids werden die Krystalle abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit warmem Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende gelbe Pulver läßt sich durch Auskochen mit nicht zu viel Alkohol von dem bei der Reaktion entstandenen α -Dithioacetanilid befreien; im Rückstand bleibt das in Alkohol schwer lösliche β -Disulfoxid. Da die Löslichkeit der beiden Bestandteile in Alkohol sehr verschieden ist, ließ sich hier feststellen, daß dieselben in sehr annähernd der gleichen Menge entstehen.

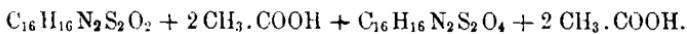
Zur vollständigen Reinigung wird das β -Disulfoxid in viel heißem Alkohol aufgelöst; beim Verdunsten der farblosen Lösung scheidet es sich in gelbroten, gut ausgebildeten Rhomboedern ab. Schmp. 233° unter Dunkelfärbung und Zersetzung; krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen, welche 2 Mol. Essigsäure enthalten.

β -Acetaniliddisulfoxid verbindet sich nicht mehr mit α -Dithioacetanilid zu der Doppelverbindung. Beim Erwärmen des Disulfoxids mit Eisessig, Jodwasserstoff und etwas schwefliger Säure wird α -Dithioacetanilid gebildet. Beim Belichten der Eisessiglösung wird kein dem γ -Dithioacetanilid entsprechendes γ -Disulfoxid gebildet, vielmehr entsteht ein Gemenge der isomeren Dithioacetanilide, das noch nicht näher untersucht ist.

Zur Elementaranalyse wurde im Exsiccator getrocknet. Die Bestimmung der Krystall-Essigsäure geschah durch Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz auf 125°.



Gemisch von α -Dithioacetanilid und β -Acetaniliddisulfoxid aus Essigsäure krystallisiert:



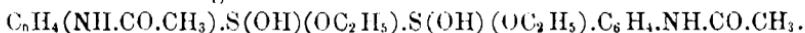
Ber. $CH_3.COOH$ 25.64. Gef. $CH_3.COOH$ 25.54, 25.34.

Farblose Lösungen gefärbter Stoffe.

α -Acetaniliddisulfoxid krystallisiert aus seiner, wenn auch nicht sehr stark, doch deutlich gelb gefärbten Lösung in Eisessig in gelben Blättchen, welche 2 Mol. Krystall-Essigsäure enthalten. Dagegen scheidet die farblose Lösung des β -Acetaniliddisulfoxids in Essigsäure farblose Krystalle ab, welche ebenfalls 2 Mol.-Gew. Essigsäure enthalten. Es besteht demnach vollkommene Übereinstimmung zwischen der Farbe der Lösung und der Färbung der festen, Krystall-Lösungsmittel enthaltenden Verbindung.

In Alkohol lösen sich sowohl α - wie β -Acetaniliddisulfoxid farblos auf und scheiden sich beim Verdunsten der Lösung in gelben alkoholfreien Krystallen ab. Hier kann also ein Gehalt des krystallisierten Stoffes an Krystall-Alkohol nicht als Ursache der Farblosigkeit der Lösung ins Feld geführt werden. Aber man wird geneigt sein, etwas Ähnliches anzunehmen, nämlich eine in der Lösung vorhandene farblose Verbindung des gelösten Stoffes mit einem oder mehreren Äquivalenten Alkohol; eine Verbindung, welche nur bei großem Überschuß des Lösungsmittels beständig ist und sich deshalb beim Auskrystallisieren zerlegt.

Daß ein gefärbter Körper durch Anlagerung eines Alkohols, einer Säure oder ähnlicher Verbindungen entfärbt werden kann, ist vollkommen verständlich, da sie häufig unter Zerstörung einer doppelten Bindung und damit einer chromophoren Gruppe vor sich gehen wird. So haben nach meiner Ansicht α - und β -Acetaniliddisulfoxid in alkoholischer Lösung die Formel



Der Satz: farblose Lösungen gefärbter Stoffe sind durch eine Anlagerung des Lösungsmittels bedingt, hat jedoch durchaus keine allgemeine Gültigkeit. Ich erinnere nur an den Nitrohydrochinonäther, bei welchem die Verhältnisse nach den eingehenden Untersuchungen von H. Kauffmann und von Hantzsch¹⁾ ganz anders liegen.

Der Firma C. F. Böhringer & Söhne, die mich im Laufe der Untersuchung mit reichlichen Mengen von Ausgangsmaterial, Dithioanilin, versehen hat, danke ich auch an dieser Stelle bestens.

Freiburg i. B., April 1909.

¹⁾ H. Kauffmann, diese Berichte **39**, 4237 [1906]; A. Hantzsch, diese Berichte **40**, 1556 [1907].