

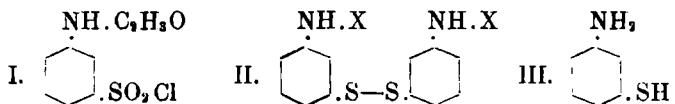
96. Th. Zincke und Joh. Müller: Über 1.3-Amino-phenyl-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1913)

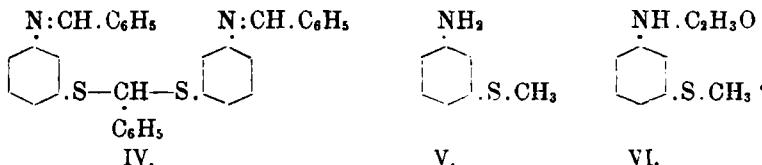
Über das 1.3-Amino-phenyl-mercaptan liegen nur wenige Notizen vor. Glutz und Schwank¹⁾ beschreiben das salzaure Salz, welches sie durch Reduktion von 1.3-Nitrobenzol-sulfochlorid erhalten haben. Leukart²⁾ hat mit Hilfe des Xanthogenats, vom *m*-Nitranilin ausgehend, das Mercaptan dargestellt und es in Form des Bleisalzes isoliert. Eingehende Untersuchungen fehlen bis jetzt ganz, obwohl das 1.3-Amino-phenyl-mercaptan nach verschiedenen Richtungen hin Interesse verdient, so namentlich durch die Überführung in ein Mercaptan des 1.4-Dimethylamino-anilins (XVII), eine Verbindung, welche nach Bernthsen³⁾ aus dem Methylenrot durch Reduktion entsteht.

Die beiden angegebenen Methoden eignen sich aber nicht zur Darstellung des 1.3-Amino-phenyl-mercaptans. Man geht am besten vom Chlorid der Acetylmetanilsäure (I) aus, welches zunächst durch Reduktion in die Acetylverbindung des Disulfids (II. X = C₂H₅O) übergeführt wird; aus dieser kann dann leicht das Disulfid selbst (II. X = H) dargestellt werden.



Das Disulfid gibt bei der Reduktion glatt das Mercaptan (III); die direkte Überführung des Sulfochlorids in das Mercaptan gelingt weniger leicht.

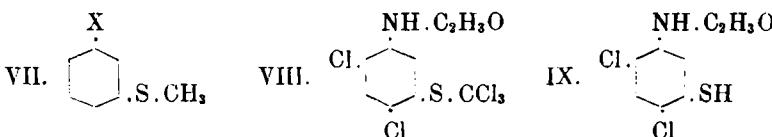
Mit Benzaldehyd reagiert das 1.3-Amino-phenyl-mercaptan in derselben Weise, wie die entsprechende 1.4-Naphthalin-Verbindung⁴⁾, es entsteht Verbindung IV.



¹⁾ J. pr. [2] 2, 224 [1870]. ²⁾ J. pr. [2] 41, 197 [1890].

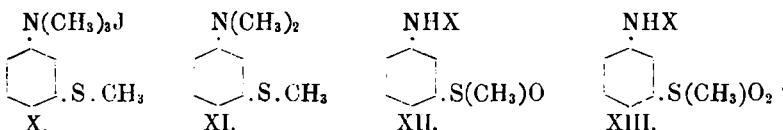
³⁾ A. 251, 23 [1889]. ⁴⁾ Zincke und Schütz, B. 45, 471 [1912].

Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf das Methylsulfid (V), welches leicht aus der Acetylverbindung des Disulfids (II. $X = C_2H_3O$) nach bekannten Methoden dargestellt werden kann; man erhält zunächst die Acetylverbindung (VI). Das Methylsulfid (V) lässt sich diazotieren, die Diazoverbindung kuppelt mit Dimethylanilin und mit β -Naphthol; sie tauscht die Diazogruppe leicht gegen Jod und gegen Cyan aus, und das Cyanid lässt sich weiter in die Carboxylverbindung, in 1,3-Sulfmethyl-benzoësäure überführen. Die entstehenden Verbindungen entsprechen der Formel VII ($X = J$, CN und $COOH$).



Bei der Einwirkung von Chlor nimmt die Acetylverbindung des Methylsulfids (VI) 5 At. Chlor auf; die entstehende Verbindung dürfte der Formel VIII entsprechen, doch ist die Stellung der beiden Chloratome im Kern nicht sicher erwiesen. Beim Erhitzen mit Anilin wird, wie bei all' diesen Verbindungen, die CCl_3 -Gruppe abgespalten, es entsteht ein Mercaptan (IX) und Triphenyl-guanidin.

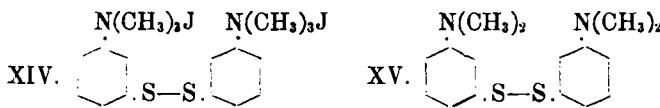
Beim Erhitzen mit Jodmethyl geht das Acetamido-phenylmethyl-sulfid (VI) in ein quaternäres Jodid (X) über, welches sowohl ein Di- als auch ein Tetrajod-Additionsprodukt bildet. Wird das quaternäre Ammoniumjodid erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Jodmethyl in die tertiäre Base, in eine Dimethylamino-Verbindung (XI) über.



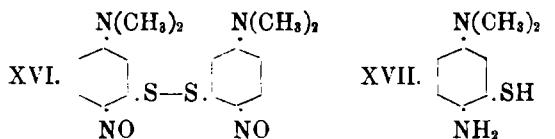
Durch geeignete Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd kann die Acetylverbindung (VI) in ein acetyliertes Sulfoxid bzw. Sulfon übergeführt werden (Formel XII und XIII. $X = C_2H_3O$). Beide Verbindungen lassen sich leicht verseifen; es entsteht Amino-phenylmethylsulfoxid bzw. Sulfon (Formel XII und XIII. $X = H$).

Auch das eingangs erwähnte Diacetamido-disulfid (II. $X = C_2H_3O$) lässt sich durch Erhitzen mit Jodmethyl in ein methyliertes Ammoniumjodid überführen, dem Formel XIV zukommt;

beim Erhitzen spaltet es 2 Mol. Jodmethyl ab und geht in die zugehörige Dimethylamin-Verbindung (XV) über.



Die Dimethylamino-Verbindung gibt ein charakteristisches Nitrosoderivat, der Formel XVI entsprechend. Durch Reduktion kann dieses Nitrosoderivat in ein Amino-mercaptan übergeführt werden, dem jedenfalls die Formel XVII zukommt.



Ob die so erhaltene Verbindung aber identisch ist mit dem von Bernthsen aus dem Methylenrot dargestellten Reduktionsprodukt, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen. (Vergl. den experimentellen Teil.)

Experimenteller Teil.

1-Acetamido-phenyl-3-sulfochlorid (Formel I).

Aus dem entsprechenden Natriumsalz¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dargestellt.

200 g Natriumsalz werden unter häufigem Durchrühren innerhalb 2–3 Stunden mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid versetzt, das flüssig gewordene Gemisch noch eine Stunde stehen gelassen und dann mit etwa der zehnfachen Menge Eis verrührt. Das ausgeschiedene Sulfochlorid wird, sobald es fest und krystallinisch geworden ist, abgesaugt, gewaschen und abgepreßt. Ausbeute 60–65 % der berechneten. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol-Benzin um.

Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 88°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

¹⁾ Das Salz ist schon von Gnehm und Scheutz (J. pr. [2] 63, 408) beschrieben worden, welche es durch längeres Erhitzen von trocknem, metanilsaurem Natron mit Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur darstellten. Einfacher und bequemer ist folgende Methode: 500 g Metanilsäure werden in 360 g 33-proz. Natronlauge unter Erwärmen gelöst, und zu der noch warmen Lösung unter Rühren nach und nach 500 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt, wobei sich die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der auf dem Wasserbade getrocknet wird.

0.1580 g Sbst.: 0.0990 g AgCl, 0.1636 g BaSO₄.
 $C_6H_8O_3SNCl$. Ber. Cl 15.18, S 13.72.
 Gef. » 15.48, » 14.01.

Das Sulfochlorid kann leicht in ein Amid (Schmp. 217°) und in ein Anilid (Schmp. 179°) übergeführt werden¹⁾.

1-Amino-phenyl-3-mercaptopan und Derivate.

1-Amino-phenyl-3-mercaptopan (Formel III).

Aus dem salzauren Diamido-disulfid (Formel II, X = H, siehe unten) durch Reduktion dargestellt.

Das salzaure Salz wird mit 4—5 Tln. Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge (auf 10 g 2 ccm *n*-Lauge) mit 1.4 Tln. krystallisiertem Natriumsulfid solange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Dann lässt man erkalten, fügt etwas Wasser und die ausreichende Menge Salzsäure zu, kocht auf, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, versetzt nach dem Erkalten mit überschüssigem Natriumacetat und schützt die milchig gewordene Flüssigkeit wiederholt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unter verminderter Druck unterworfen.

Das 1,3-Amino-phenyl-mercaptopan bildet ein schwach gelbliches Öl; es siedet unter 16 mm Druck zwischen 180° und 190°, ist in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich, fast unlöslich in Benzin.

0.1410 g Sbst.: 0.2620 g BaSO₄.

C_6H_7NS . Ber. S 25.62. Gef. S 25.51.

In reinem Zustand ist das Mercaptopan an der Luft ziemlich beständig, in unreinem oxydiert es sich rasch. Eisenchlorid führt es in das Disulfid über. Mit Benzaldehyd entsteht ein Kondensationsprodukt.

Das salzaure Salz ist leicht löslich, aus Alkohol und etwas Salzsäure krystallisiert es in weißen Blättchen. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Kleine, weiße Krytallchen vom Schmp. 97°, außer in Benzin und Chloroform in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2164 g Sbst.: 0.4558 g CO₂, 0.0156 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 0.1184 g BaSO₄.

$C_{10}H_{11}O_3NS$. Ber. C 57.36, H 0.53, S 15.33.
 Gef. » 57.44, » 0.81, » 15.21.

¹⁾ Dissertation Marburg 1912 S. 23.

Einwirkung von Benzaldehyd. Bildung von Verbindung IV.

Man vermischt die alkoholischen Lösungen von 2 g Mercaptan und 3 g Benzaldehyd; es tritt Erwärmung ein, und die Flüssigkeit erstarrt zu einer Paste, die beim Anreiben mit Alkohol in ein krystallinisches Pulver übergeht. Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um.

Hellgelbe, kleine Krystalle vom Schmp. 59°, leicht löslich in Benzol und Chloroform und schwer löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkali oder mit Säuren tritt Abspaltung von Benzaldehyd ein.

0.1296 g Sbst.: 0.1184 g BaSO₄.

C₃₃H₂₆N₂S₂. Ber. S 12.46. Gef. S 12.54.

1-Amino-phenyl-3-methylsulfid (Formel V).

Das unten beschriebene salzsaure Salz wird in Wasser gelöst, Ammoniak in geringem Überschuß zugesetzt und die Base dann mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung trocknet man mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert im luftverdünnten Raum.

Die Verbindung bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl, welches unter 16 mm Druck bei 163—165° siedet. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Benzin.

0.2014 g Sbst.: 0.3396 g BaSO₄.

C₇H₉NS. Ber. S 23.04. Gef. S 23.15.

Salzsaures Salz. 20 g der Acetylverbindung werden mit 80 ccm Alkohol und 40 ccm konzentrierter Salzsäure so lange am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Dann wird eingedampft, das ausgeschiedene Salz abgepreßt und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Weißes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. Natriumsulfat fällt aus dieser Lösung das schwer lösliche schwefelsaure Salz. Eisenchlorid bewirkt Oxydation, gut charakterisierte Verbindungen konnten aber nicht erhalten werden. Mit Chromsäure entsteht eine schmutzige grüne Färbung.

0.1840 g Sbst.: 0.1098 g AgCl.

C₇H₁₀NSCl. Ber. Cl 20.15. Gef. Cl 20.24.

Acetylverbindung (Formel VI), aus dem 1.1'-Diacetamido-diphenyl-3.3'-disulfid (Formel II X: C₉H₈O) durch Reduktion dargestellt. 20 g dieser unten beschriebenen Verbindung werden mit 80 ccm 50 proz. Alkohol erhitzt, 4 g Ätznatron und 15 g krystallisiertes Natriumsulfid in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt und dann so lange am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Man gießt dann in 200 ccm Wasser, filtriert und schüttelt mit 20 ccm Methylsulfat, wenn nötig, unter Zusatz von etwas Natronlauge. Das sich abscheidende Öl erstarrt bald; die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und das erhaltene Rohprodukt dann aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute bis 70% der berechneten.

Die Acetylverbindung bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 75°, sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich löslich auch in heißem Wasser, schwer dagegen in kaltem.

0.1846 g Sbst.: 0.4122 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.0936 g Sbst.: 0.1218 g BaSO₄.

C₉H₁₁ONS. Ber. C 59.62, H 6.12, S 17.69.

Gef. • 59.50, » 6.28, » 17.86.

In Chloroformlösung mit Brom behandelt, bildet sich zunächst ein Perbromid, welches aber leicht in ein Dibrom-substitutionsprodukt übergeht¹⁾. Chlor wirkt wie bei allen derartigen Methylsulfiden auch auf die Methylgruppe chlorierend ein.

Einwirkung von Chlor auf die Acetylverbindung. Bildung der Verbindung VIII. 2 g der Acetylverbindung werden in 15 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit Chlor gesättigt. Nach zwei Tagen läßt man abdunsten, verreibt den Rückstand mit wenig Benzol, sorgt ab und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Weiße Nadeln vom Schmp. 160°, leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Benzin.

0.1376 g Sbst.: 0.2782 g AgCl, 0.0484 g BaSO₄.

C₉H₈OCl₅SN. Ber. Cl 50.15, S 9.07.

Gef. • 49.98, » 9.16.

Beim Erhitzen mit Anilin tritt die diesen Chloriden eigentümliche Spaltung in Triphenyl-guanidin und in Mercaptan ein; hier entsteht ein Dichlorderivat des 1,3-Acetamido-phenyl-mercaptans (Formel IX) vom Schmp. 152°²⁾.

3-Sulfmethyl-phenyl-1-trimethyl-ammonium-jodid
(Formel X).

Aus der vorhin beschriebenen Acetylverbindung des 1-Amino-phenyl-3-methylsulfids dargestellt.

Man erhitzt die Acetylverbindung mit einem Überschuß von Jodmethyl unter Zusatz von Methylalkohol (2 ccm auf 1 g) im geschlossenen Rohr 8 Stunden im Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Jodids in dicken Krystallkrusten ab; durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wird es gereinigt. Die methylalkoholische Mutterlauge hinterläßt beim Abdampfen noch eine kleine Menge Jodid, welche durch Perjodid verunreinigt ist; man setzt beim Umkristallisieren etwas Bisulfatlösung zu. Ausbeute bis 80% der berechneten.

Das Ammoniumjodid krystallisiert in farblosen kompakten Krystallen, welche bei 183—185° unter Abgabe von Jodmethyl schmelzen. Es ist in Methylalkohol und in heißem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser.

¹⁾ Dissertation, Marburg 1912, S. 38. ²⁾ Dissertation, Marburg 1912, S. 37.

0.1658 g Sbst.: 0.1272 g AgJ. — 0.1492 g Sbst.: 0.1138 g BaSO₄.
 $C_{10}H_{16}NSJ_2$ Ber. J 41.04, S 10.37.
 Gef. > 40.76, > 10.48.

Dijod-Additionsprodukt. Man löst 1 Tl. Ammoniumjodid in wenig heißem Methylalkohol und setzt eine heiße methylalkoholische Lösung von 1 Tl. Jod hinzu; beim Erkalten scheidet sich das Perjodid aus. Violette Krystallchen, in heißem Methylalkohol ziemlich löslich, weniger in Äthylalkohol.

0.4208 g Sbst.: 15.1 ccm $1/10\text{-n}$ Na₂S₂O₃.
 $C_{10}H_{16}NSJ_2$ Ber. J₂ 45.09. Gef. J₂ 45.39.

Tetrajod-Additionsprodukt. Mit der doppelten Menge Jod dargestellt. Dunkelviolette, glänzende Blättchen, in heißem Methylalkohol löslich.

0.3892 g Sbst.: 19.2 ccm $1/10\text{-n}$ Na₂S₂O₃.
 $C_{10}H_{16}NSJ_4$ Ber. J₄ 62.15. Gef. J₄ 62.62.

Die freie Ammoniumbase ist hygroskopisch, sie reagiert stark alkalisch und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung im Vakuum in gelblich weißen Krystallen ab; beim Eindampfen im Wasserbad tritt Zersetzung ein.

3-Sulfmethyl-phenyl-1-trimethyl-ammoniumchlorid.

In bekannter Weise aus dem Jodid durch Einwirkung von Chlorsilber dargestellt. Nach dem Trocknen im Vakuum kann es aus heißem Chloroform unter Zusatz von etwas Benzin umkristallisiert werden.

Weisse hygroskopische Krystallnadeln, leicht löslich in Methylalkohol und in heißem Chloroform.

0.2134 g Sbst.: 0.1392 g AgCl.
 $C_{10}H_{16}NSCl$ Ber. Cl 16.29. Gef. Cl 16.13.

Mit Platinchlorid entsteht ein hellgelbes beständiges Platindoppelsalz, mit Bichromatlösung ein organgegelbes Dichromat.

1-Dimethylamino-phenyl-3-methylsulfid (Formel XI).

Man erhitzt in einem Destilliergefäß das Ammoniumjodid im Vakuum über seinen Schmelzpunkt und reinigt das erhaltene Öl durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Schwach gelbliches, unter 16 mm Druck bei 165—167° siedendes Öl; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich. Mit Salzsäure und mit Schwefelsäure bildet es leicht lösliche Salze.

0.1422 g Sbst.: 0.1992 g BaSO₄.
 $C_9H_{12}NS$ Ber. S 19.17. Gef. S 19.24.

1-Amino-phenyl-3-methyl-sulfoxid (Formel XII, X = H).

Aus der unten beschriebenen Acetylverbindung dargestellt.

Man erhitzt 2 g derselben mit 6 ccm Alkohol und 6 ccm 30-proz. Kalilauge im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°. Beim Erkalten bzw.

Ausgießen des Röhreninhalts scheidet sich das Sulfoxid aus; durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Benzin (1:1) wird es gereinigt.

Farblose glänzende rhombische Blättchen vom Schmp. 115°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzin.

0.1102 g Sbst.: 0.1660 g CaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ONS}$. Ber. S 20.62. Gef. S 20.68.

Das salzaure Salz krystallisiert in kleinen Nadeln, in Wasser ist es leicht löslich.

Acetylverbindung. 5 g Acetamido-phenyl-methyl-sulfid (VI.) werden in 12 ccm Eisessig gelöst und 4 g Perhydrol zugesetzt. Sobald Erwärmung eintritt, kühlt man ab, läßt 24 Stunden stehen und dunstet den Eisessig bei Zimmertemperatur ab. Es hinterbleibt ein dickes braunes Öl, welches in Wasser gelöst und mit Tierkohle geschüttelt wird. Das Filtrat zieht man wiederholt mit Chloroform aus, läßt das Chloroform verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um.

Feine büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 112°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol.

0.0830 g Sbst.: 0.0996 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S 16.27. Gef. S 16.46.

Bromwasserstoff wirkt auf die Acetylverbindung in der Weise ein, daß sich zunächst ein Perbromid bildet, welches aber bald in ein Monobromsubstitutionsprodukt übergeht¹⁾).

1-Amino-phenyl-3-methyl-sulfon (Formel XIII, X = H).

Aus der Acetylverbindung dargestellt. Man erhitzt 1 Tl. der Verbindung mit 4 Tln. Alkohol und 2 Tln. konzentrierter Salzsäure 1—1½ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und dampft ein. Das ausgeschiedene salzaure Salz wird in wenig heißem Wasser gelöst und Natriumacetat zugesetzt; beim Erkalten scheidet sich das Sulfon ab, welches durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wird.

Farblose, bei 72° schmelzende Kräställchen, leicht löslich in heißem Wasser, in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Benzin.

0.1002 g Sbst.: 0.1356 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S 18.74. Gef. S. 18.60.

Acetylverbindung. Man löst 5 g Acetamino-phenyl-methyl-sulfid in 25 ccm Eisessig, setzt unter Kühlung 8 ccm Perhydrol (30 %) zu und läßt 3—4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbade. Daun wird mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform abdunsten gelassen. Zur Reinigung krystallisiert man den Rückstand nach dem Auspressen aus Chloroform-Benzin um.

¹⁾ Dissertation S. 41. Vergl. auch B. 45, 1495 [1912].

Weiße Nadelchen vom Schmp. 137°, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Benzol und Benzin.
0.1376 g Sbst.: 0.1524 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₃NS. Ber. S 15.04. Gef. S 15.20.

Diazoniumchlorid und Umwandlungsprodukte.

Das Diazoniumchlorid, CH₃S.C₆H₄.N₂Cl, lässt sich mit Hilfe von Amylnitrit ans dem Amino-phenyl-methylsulfid leicht darstellen. 2 g salzaures Salz werden in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit 2–3 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt, gut gekübt und 6–7 Tropfen Amylnitrit zugefügt. Auf Zusatz von Äther scheidet sich das Diazoniumsalz in gelben Blättchen aus. Es ist ziemlich beständig; beim Erhitzen verpufft es, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, die Darstellung eines Phenols gelang aber nicht.

Mit Dimethylanilin und mit β -Naphthol kuppelt das Diazoniumsalz unter Bildung von Farbstoffen, die in schönen roten Nadeln krystallisieren¹⁾.

3-Sulfmethyl-1-benzonitril und 3-Sulfmethyl-1-benzoësäure (Formel VII, X = CN oder COOH).

Das Nitrit wurde aus der Diazolösung mit Kupfercyanür in bekannter Weise dargestellt, mit Wasserdampf übergetrieben und aus verdünntem Methanol umkrystallisiert.

Feine weiße Nadeln vom Schmp. 40°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

0.1224 g Sbst.: 0.1908 g BaSO₄.

C₈H₇NS. Ber. S 21.49. Gef. S 21.41.

Aus dem Nitrit wurde die Benzoësäure durch Kochen mit alkoholisch-wässriger Kalilauge dargestellt (5 g Nitrit, 10 ccm 30-prozentiger Kalilauge, 20 ccm Alkohol). Ist die Reaktion beendet, so wird der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, die Säure mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 129°, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

0.1324 g Sbst.: 0.1848 g BaSO₄.

C₈H₈O₂S. Ber. S 19.07. Gef. S 19.16.

1-Jod-phenyl-3-methylsulfid (Formel VII, X = J)

In bekannter Weise dargestellt, mit Wasserdampf übergetrieben und im luftverdünnten Raum destilliert.

¹⁾ Dissertation, Marburg 1912, S. 33.

Fast farbloses Öl von schwachem eigenartigem Geruch, unter 16 mm Druck bei 157° siedend, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.2276 g Sbst.: 0.2122 g AgJ.
C₁₂H₁₂JS. Ber. J 50.75. Gef. J 50.42.

1.1'-Diamino-di-phenyl-3.3'-disulfid und Derivate.

1.1'-Diacetamido-di-phenyl-3.3'-disulfid (Formel II, X = C₂H₃O).

Aus dem oben beschriebenen Sulfochlorid durch Reduktion mit Zinkstaub dargestellt.

Zu einer Mischung von 90 g Zinkstaub mit 300 ccm Alkohol setzt man unter Kühlung und fortwährendem Rühren nach und nach in kleinen Portionen 75 g Sulfochlorid zu, wobei die Temperatur nicht über 30–35° hinausgehen soll. Zur Einleitung der Reaktion fügt man einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zu. Ist alles Sulfochlorid eingetragen, so wird noch 1/4 Std. gerührt und dann 140 ccm rohe Salzsäure langsam zufließen gelassen, so daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Schließlich tritt eine dicke breiige Ausscheidung von Disulfid ein; man setzt noch 20–30 ccm konzentrierter Salzsäure und 10–15 g Zinkstaub zu und erhitzt am Rückflußkühler im Wasserbad, bis völlige Lösung eingetreten ist, filtriert, versetzt das Filtrat mit Eisenchlorid, um entstandenes Mercaptan zu oxydieren und verdünnt mit dem mehrfachen Volum Wasser. Das ausgeschiedene Disulfid wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 210°, leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol.

0.2022 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0908 g H₂O. – 0.1416 g Sbst.: 0.2018 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂N₂S₂. Ber. C 44.86, H 4.85, S 19.30.
Gef. » 44.74, » 5.02, » 19.41.

1.1'-Diamino-di-phenyl-3.3'-disulfid (Formel II, X = H).

Man löst das unten beschriebene salzsäure Salz in wenig Wasser und setzt eine konzentrierte Lösung von Natriumacetat hinzu. Die Base scheidet sich ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch. Zur Reinigung löst man in Alkohol und setzt bis zur beginnenden Ausscheidung Wasser zu.

Farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 52°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

0.1802 g Sbst.: 0.3386 g BaSO₄.
C₁₂H₁₂N₂S₂. Ber. S 25.93. Gef. S 25.81.

Das salzsäure Salz ist leicht löslich, während Nitrat und Sulfat schwer löslich sind.

Salzsäures Salz. Aus dem oben beschriebenen Diacetamido-disulfid dargestellt.

Man erhitzt 12 g dieser Verbindung mit 50 ccm Alkohol und 25 ccm konzentrierter Salzsäure so lange am Rückflußkühler, bis Abscheidung des Salzes eintritt und eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Nach dem Erkalten wird das entstandene salzaure Salz abgesaugt und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt.

0.2456 g Sbst.: 0.2134 g AgCl.

$C_{12}H_{14}N_2Cl_2S_2$. Ber. Cl 22.08. Gef. Cl 21.99.

Das salzaure Salz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, konzentrierte Salzsäure scheidet es aus diesen Lösungen wieder aus; mit Kaliumdichromat entsteht eine orangegelbe Fällung.

**3.3'-Di-phenyl-disulfid-1.1'-bis-trimethylammoniumjodid
(Formel XIV).**

10 g der Diacetamidooverbindung werden mit 20 ccm Jodmethyl und 20 ccm Methylalkohol im Einschlußrohr 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten des Röhreninhaltes scheidet sich das Jodid in violetten Krystallen ab, es wird abgesaugt und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Bisulfit umkristallisiert.

Schwach gelbliche, kompakte Krystalle, bei 185—186° unter Abspaltung von Jodmethyl schmelzend, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, weniger leicht in kaltem Wasser.

0.1402 g Sbst.: 0.1076 g BaSO₄.

$C_{18}H_{26}N_2J_2S_2$. Ber. S 10.90. Gef. S 10.68.

1.1'-Bis-dimethylamino-di-phenyl-3.3'-disulfid (Formel XV).

Man erhitzt das Jodid unter verminderter Druck in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage bis zur vollständigen Zersetzung und reiugt das übergegangene Öl durch Destillation.

Farbloses Öl, unter 16 mm Druck bei 162—166° siedend, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

0.1164 g Sbst.: 0.1326 g BaSO₄.

$C_{16}H_{20}N_2S_2$. Ber. S 21.06. Gef. S 21.18.

**1.1'-Bis-dimethylamino-4.4'-dinitroso-di-phenyl-3.3'-disulfid
(Formel XVI).**

Die Darstellung gelingt am besten in ameisensaurer Lösung. 5 g der oben beschriebenen Base werden in 10 ccm Ameisensäure (1.20 spez. Gew.) gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und dann unter Kühlung 3—4 ccm Amylnitrit zugefügt. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefrote Farbe an, sie wird nach kurzem Stehen in Wasser gegossen, filtriert und die Nitrosoverbindung mit Soda-Lösung ausgefällt. Schmutziggelbe Nadelchen, welche durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden.

Die Nitrosoverbindung krystallisiert aus Alkohol in prächtigen, tief grünen Nadelchen vom Schmp. 130°; sie löst sich leicht mit grüner Farbe in Alkohol; Wasser scheidet sie aus dieser Lösung in schmutziggelben Nadelchen ab. Beim Behandeln mit Schwefelammonium geht sie in ein Aminomercaptan über (siehe die folgende Verbindung).

0.1822 g Sbst.: 0.2304 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂N₄S₂. Ber. S 17.60. Gef. S 17.36.

1-Dimethylamino-4-amino-phenyl-3-mercaptan
(Formel XVII).

Die Nitrosoverbindung wird in der 15—20-fachen Menge 2/1-n. Ammoniak in der Hitze gelöst und in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt Abscheidung der entstehenden Aminoverbindung; man läßt erkalten und schüttelt mit Äther aus. Der Äther hinterläßt beim Abdestillieren das Aminomercaptan als rotes, in Alkali leicht lösliches Öl, welches durch Einkleiden von Salzsäure in die entwässerte ätherische Lösung in das beständige salzaure Salz übergeführt wurde.

Das salzaure Salz bildet feine, weiße Nadeln, welche bei 235° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser leicht löslich.

0.1930 g Sbst.: 0.2306 g AgCl.

C₈H₁₄Cl₂N₂S. Ber. Cl 29.42. Gef. Cl 29.55.

Mit Quecksilberchlorid gibt das salzaure Salz in wäßriger Lösung ein farbloses Doppelsalz; Ferricyankalium bewirkt eine dunkelgrüne Fällung, deren Färbung sich auf Zusatz von Alkali vertieft. Mit Eisenchlorid entsteht ein tiefrotes Oxydationsprodukt, welches mit Quecksilberchlorid ein dunkel-violettes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz gibt. Schwefelwasserstoff zerlegt dieses Salz; es entsteht wieder das ursprüngliche Mercaptan.

Nach den Untersuchungen von Bernthsen¹⁾ entsteht das Dimethylamino-mercaptan bei der Reduktion von Methylenrot; er hat das salzaure Salz aber nicht in krystallisiertem Zustande erhalten können; auch stimmen seine Angaben über die Farbreaktionen mit unseren Beobachtungen nicht ganz überein, so daß es sich um zwei verschiedene Verbindungen handeln könnte. Weitere Versuche sollen das dar tun.

¹⁾ A. 251, 23 [1889].