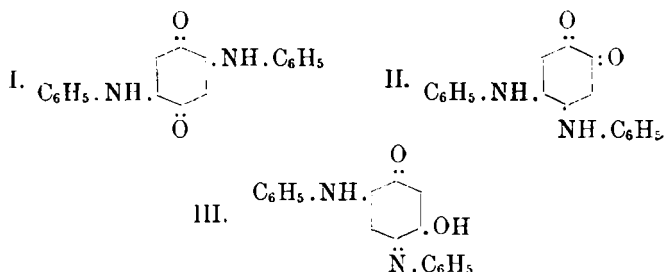


Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern, nämlich die folgenden:



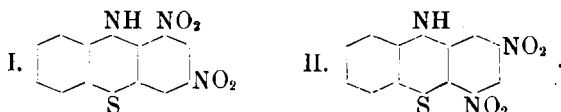
Von diesen sind I und III bekannt. Es sind dieses das gewöhnliche Dianilino-*p*-chinon von A. W. Hofmann und das damit isomere Anilino-oxy-chinon-anilid von Zincke und Hagen. Somit bleibt für das dritte Isomere nur die Formel II eines 4.5-Dianilino-1.2-chinons übrig. Es ist ferner noch als Orthochinon charakterisiert durch seine Kondensierbarkeit mit Orthodiaminen.

Lausanne, 16. August 1913. Org. Lab. der Universität.

**394. F. Kehrmann und Ferd. Ringer:**  
**Über die Konstitution des Dinitro-thiodiphenylamins**  
**von Möhlau, Beyschlag und Köhres<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 28. August 1913.)

Die in der Überschrift genannten Forscher haben vor nicht ganz zwei Jahren ein neues Dinitro-thiodiphenylamin, ihrer Ansicht nach isomer mit dem 1.3-Derivat von Kehrmann und Schild<sup>2)</sup> (Formel I), dargestellt, welchem sie, gestützt auf Bildungsweise und Eigenschaften die Formel des 2.4-Derivats (Formel II) zuschreiben:

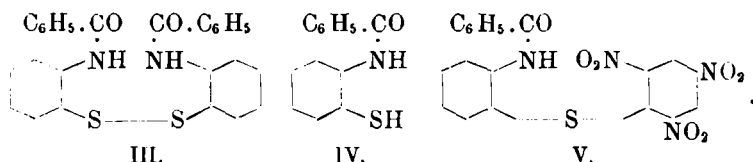


Sie haben den Körper auf nachstehende Weise erhalten: *o*-Diamino-diphenyldisulfid wurde benzoyliert (Formel III), durch Reduktion mit Schwefelnatrium in Benzoyl-*o*-amino-thiophenol verwandelt (For-

<sup>1)</sup> B. 45, 131 [1912].

<sup>2)</sup> B. 32, 2605 [1899].

mel IV), dieses mit Pikrylchlorid kondensiert (Formel V) und das Pikryl-Derivat mit Natronlauge erhitzt (Formel II).



Trotzdem sind dem einen von uns Zweifel aufgestiegen, ob die Ansicht der genannten Forscher von der Verschiedenheit der beiden vermeintlichen Isomeren richtig sei, da, vom Schmelzpunkt abgesehen, die übrigen Eigenschaften auffallend ähnlich sind und nach den Erfahrungen des einen von uns derartige Isomere in den gesamten Eigenschaften weit stärkere Abweichungen zeigen sollten.

Wir haben daher die Versuche wiederholt und konnten feststellen, daß die Annahme der Verschiedenheit auf einem, allerdings sehr begreiflichen, Irrtum beruht. Beide Dinitro-thiodiphenylamine sind völlig identisch und besitzen die Konstitution des 1.3-Derivates (Formel I).

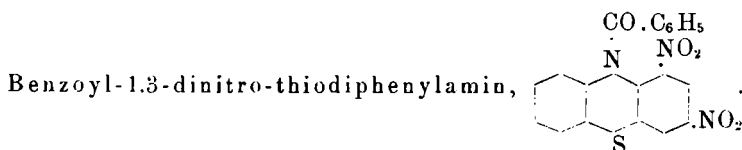
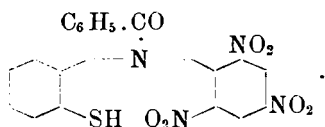
Die einzig mögliche Erklärung ist die, daß trotz der Benzoylierung der Amino-Gruppe des *o*-Amino-thiophenols diese und nicht, wie man a priori annehmen sollte, und wie dieses auch Möhlau und Mitarbeiter getan haben, ausschließlich die Sulfhydryl-Gruppe mit dem Pikrylchlorid reagiert. Wir haben jedoch gefunden, daß sowohl bei der Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol wie von dessen Benzoyl-Derivat auf Pikrylchlorid Nebenprodukte entstehen, welche höchstwahrscheinlich die an der Sulfhydryl-Gruppe substituierten Derivate sind. Ihr näheres Studium, welches jedoch noch nicht abgeschlossen ist, wird wahrscheinlich zur Synthese des echten 2.4-Diamino-phenazthioniums führen.

### Experimenteller Teil.

#### Pikryl-benzoyl-*o*-amino-thiophenol.

Die Angaben von Möhlau und seinen Mitarbeitern über Darstellung und Eigenschaften ihres Pikryl-benzoyl-*o*-aminothiophenols können wir vollauf bestätigen. Wir erhielten beispielsweise in einem Versuch 73 % der theoretischen Ausbeute davon: goldgelbe, kurze Prismen vom Schmp. 169°. Der Körper ist jedoch nicht das einzige Produkt der Reaktion, da sich bei längerem Stehen der Mutterlauge mehrerer Darstellungen große, orangefelbe, blättrige Krystalle vom Schmp. 142° ausschieden, deren alkoholische Lösung durch Zusatz von Natronlauge auch nach längerem Stehen in der Kälte anscheinend sich nicht wesentlich veränderte. Sie sind wahrscheinlich das wahre

am Schwefel pikrylierte Benzoylamino-thiophenol, während dem von Möhlau isolierten Hauptprodukt die folgende Formel zukommen muß:



Eine Suspension des Pikryl-Derivates vom Schmp. 169° in der 20-fachen Menge Alkohol wird unter Umschütteln tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis eben alles mit blutroter Farbe in Lösung gegangen ist. Läßt man nun das Gemisch ruhig während mehrerer Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so verschwindet die rote Farbe, indem sich glänzende gelbbraune Kryställchen in beträchtlicher Menge ausscheiden. Die Mutterlauge ist schließlich hellviolett gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol erhielt man glänzende, strohgelbe Blätter vom Schmp. 209°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, unlöslich in kalter alkoholischer Lauge.

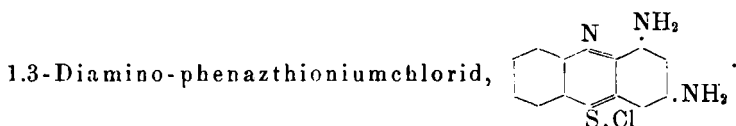
Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

$C_{19}H_{11}N_3O_5S$ . Ber. C 58.01, H 2.80, N 10.68.

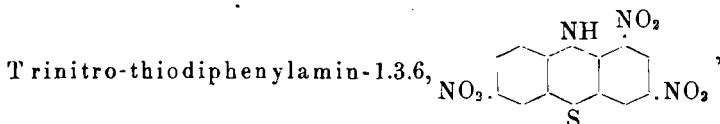
Gef. » 57.00, » 3.21, » 10.82.

Erwärmt man die Substanz kurze Zeit mit wäßriger oder noch besser mit alkoholischer Natronlauge zum Sieden, so geht sie mit reinvioletter Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit das bekannte 1,3-Dinitro-thiodiphenylamin in rotbraunen Nadeln vom Schmp. 188–190° (Möhlau 187°) aus, während die Benzoesäure in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Da Möhlau und Mitarbeiter für das aus ihrem Benzoyl-Derivat durch Erwärmen mit Alkohol und wenig Natronlauge erhaltene Dinitro-thiodiphenylamin den Schmp. 218° beobachtet haben, so ist entweder ihrem Produkt das vorstehend beschriebene, von ihnen nicht beobachtete Benzoyl-Derivat beigemischt gewesen oder das 1,3-Dinitro-thiodiphenylamin ist dimorph und besitzt zwei Schmelzpunkte, was nach den Erfahrungen, die wiederholt mit komplizierten Oxazin-, Azin- und Thiazinkörpern gemacht worden sind, nicht sehr auffallend wäre. Es ist jedoch ganz sicher, daß das von uns aus reinem Pikryl-benzoyl-o-amino-thiophenol vom Schmp. 169° erhaltene, und zwar in fast quantitativer Ausbeute erhaltene, Dinitro-thiodiphenylamin mit dem aus Dipikryl-diaminodiphenyl-disulfid

von Kehrman und Steinberg<sup>1)</sup> dargestellten Produkt identisch ist. Es war uns nicht möglich, zwischen zwei nach den verschiedenen Methoden dargestellten und gut gereinigten Präparaten irgend einen Unterschied zu konstatieren.



Möhlau ist in seiner Meinung, ein von diesem verschiedenes isomeres Salz in Händen zu haben, dadurch noch bestärkt worden, daß er auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid zu der wäßrigen Lösung des Leukokörpers ein Eisen-Doppelsalz erhielt, während Kehrman und Schild<sup>2)</sup> ein einfaches Chlorid erhalten haben. Der Unterschied rührt jedoch lediglich von der Verschiedenheit der Darstellungsweise her. Durch Waschen mit Kochsalzlösung wird nämlich die Hauptmenge des Eisens entfernt und man erhält dann beim Umlösen das Chlorid. Ferner haben Möhlau und Mitarbeiter zuerst aus alkoholischer Lösung gefällt, Kehrman und Schild direkt aus wäßriger. Der genaue Vergleich zweier gut gereinigter Proben von Chlorid, von denen das eine durch Reduktion des 1.3-Dinitro-thiodiphenylamins von Kehrman und Schild, das andre durch Reduktion eines nach Möhlau, Beyschlag und Köhres erhaltenen Dinitro-thiodiphenylamins dargestellt worden war, ließ nicht den mindesten Unterschied erkennen.



wurde aus 1.3-Dinitro-thiodiphenylamin, gleichgültig, nach welchem Verfahren dargestellt, durch Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessig-Lösung erhalten. Vor kurzem<sup>3)</sup> wurde mitgeteilt, daß aus Thiodiphenylamin selbst so das 3.6-Dinitro-Derivat entsteht. Man kann demnach voraussehen, daß aus dem 1.3-Derivat das 1.3.6-Derivat erhalten werden muß.

Zu einer Suspension desselben in kaltem Eisessig wurden in Anteilen 4 Moleküle gepulverten Natriumnitrits hinzugesetzt. Die braunen Nadeln gehen schnell in Lösung, jedoch erscheinen an ihrer Stelle bald neue dunkler rotbraune Krystalle, welche schließlich den Kolbeninhalt breiartig erstarren machen. Sobald deren Krystallisation beendet ist, ist die Lösung nur noch sehr schwach braunrot gefärbt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Dunkel-

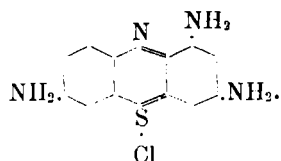
<sup>1)</sup> B. 44, 3011 [1911].    <sup>2)</sup> B. 32, 2607 [1899].    <sup>3)</sup> B. 46, 2809 [1913].

braunrote glänzende Prismen vom Schmp. 214°, in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rein blau. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

$C_{12}H_6N_4SO_6$ . Ber. C 43.11, H 1.79, N 16.76.

Gef. » 43.22, » 2.42, » 17.21.

Salze des 1.3.6-Triamino-phenazithioniums,



Wurde durch Reduktion des vorigen mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Oxydation der wäßrigen Lösung des ausgeschiedenen farblosen Zinndoppelsalzes mit Eisenchlorid nach bekanntem Verfahren erhalten. Die sich aus der violett gewordenen Flüssigkeit ausscheidenden grau-violetten Nadelchen wurden abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von filtrierter Kochsalzlösung gefällt. Metallisch grün glänzende lange Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht mit violetter Farbe auflöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett. Auf Zusatz von wenig Wasser wird sie dichroitisch, in dünner Schicht bei durchfallendem Lichte schmutzig-grün, in dicker Schicht purpurrot. Nach Verdünnung mit viel Wasser erscheint dann die reinviolette Farbe des einsäurigen Salzes. Diese Schwefelsäure-Reaktionen sind ähnliche wie diejenigen des früher<sup>1)</sup> beschriebenen 1.3.6-Triamino-phenazoxoniums.

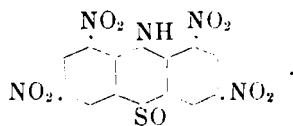
Das Nitrat ist in Wasser schwer, fast unlöslich in einer verdünnten Lösung von Natriumnitrat.

Das Chloroplatinat bildet ein violettschwarzes Krystallpulver. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{12}H_{11}N_4SCl)_2 + PtCl_4$ . Ber. C 32.21, H 2.46, Pt 21.81.

Gef. » 31.92, » 2.98, » 22.03.

Tetranitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd,



Die Identität der nach den beiden Verfahren von Kehrman und Steinberg einerseits und von Möhlau, Beyschlag und Köhres andererseits dargestellten Dinitro-thiodiphenylamine wurde schließlich noch durch Überführung in das bereits von Smiles und Barnett durch energisches Nitrieren von Thiodiphenylamin darge-

<sup>1)</sup> B. 36, 483 [1902].

stellte Tetranitrosulfoxyd bewiesen. Dasselbe Tetranitro-Derivat entsteht auch aus 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin und aus 1.3.6-Trinitro-thiodiphenylamin.

Je 0.5 g der drei Dinitroderivate wurden in der ausreichenden Menge kalter rauchender Salpetersäure gelöst, mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag in heißer, sehr verdünnter Kalilauge gelöst, mit etwas konzentrierter Lauge versetzt und erkalten gelassen. Es schieden sich blauviolett-metallglänzende, dunkelrote Kryställchen aus, welche in heißem Wasser gelöst und nochmals unter Zusatz von etwas Kalilauge auskrystallisiert wurden. Da sich in der Mutterlauge in allen Fällen in geringen Mengen noch ein anderer Körper vorfand, der ein leichter lösliches Kaliumsalz liefert<sup>1)</sup>, so wurde das Reinigungsverfahren noch zweimal wiederholt, wonach die letzten alkalischen Laugen nur noch wenig gefärbt erschienen. Schließlich wurde aus der heißen wäßrigen Lösung der hellroten Kaliumsalze das Sulfoxyd durch Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert.

Die erhaltenen drei Krystallisationen waren sowohl unter sich, wie mit einem durch direktes Nitrieren von Thiodiphenylamin erhaltenen, in gleicher Weise gereinigten Präparat identisch. Da der Körper sonach sowohl aus dem 3.6-Derivat, wie auch aus dem 1.3-Derivat entsteht, so befinden sich 3 Nitrogruppen in den Stellen 1, 3 und 6. Für die 4. bleibt sonach nur noch die eine begünstigte Stelle 8 übrig, so daß dem Tetranitro-Derivat so gut wie sicher die in der Überschrift angegebene Formel zukommt.

#### Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid.

Wir haben es für nötig erachtet, die früher von Kehrman und Schild<sup>2)</sup> über diese Reaktion gemachten kurzen Angaben einer Nachprüfung zu unterwerfen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Sache etwas weniger einfach ist, als es damals geschehen hatte.

Wenn man nämlich den nach Kehrman und Schild dargestellten Niederschlag des rohen Pikryl-amino-thiophenols zunächst im Soxhlet mit Alkohol so lange extrahiert, als die Extrakte noch rot gefärbt sind, so hinterbleibt ein orangegelbes Krystallpulver, während im Alkohol ein nach dem Verdunsten in langen roten Nadeln anschließender Körper in allerdings geringer Menge vorhanden ist<sup>3)</sup>. Die fraktionierte Krystallisation des orangegelben Körpers aus Benzol führte zur Zerlegung in zwei Substanzen, dunkelorangegelbe, kurze, dicke Prismen, welche Krystall-Benzol enthielten und sich mit dem von Kehrman und Steinberg dargestellten Dipikryl-Derivat des Diphenyl-diamino-disulfids identisch erwiesen, und in geringerer Menge

<sup>1)</sup> Vergl. Kehrman und Nossenko, B. 46, 2809 [1913].

<sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> Wahrscheinlich Pikraminsäure.

strohgelbe, glänzende Täfelchen, deren Quantität leider zur Analyse und genaueren Untersuchung zunächst nicht ausreichte. Die Täfelchen sind in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kalter alkoholischer Lauge mit orangegelber Farbe.

Erwärmt man zum Sieden, so wird die Lösung schnell dunkelbraun und schließlich fast schwarz. Wie in der Einleitung erwähnt, glauben wir, daß diese Substanz das von Möhlau gesuchte am Schwefel pikrylierte *o*-Amino-thiophenol sein könnte. Weitere Versuche müssen darüber Aufklärung bringen.

Die vorstehend mitgeteilte Untersuchung hat ergeben, daß der eine von uns doch recht hatte, als er die Ergebnisse Möhlaus, Beyschlags und Mitsugis für revisionsbedürftig erklärte, jedoch hat sich gleichzeitig gezeigt, daß auch Kehrmann und Schild die Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid noch nicht genügend studiert hatten.

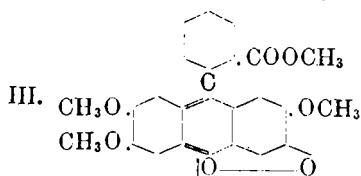
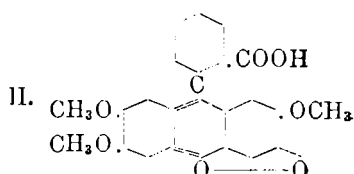
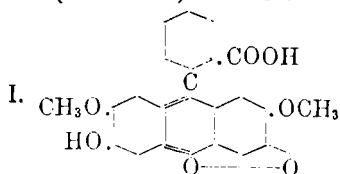
Lausanne, 20. August 1913. Org. Lab. der Universität.

### 395. F. Kehrmann und Richard Berg<sup>1)</sup>: Über die Äther und Ester des Oxy-hydrochinonphthaleins<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 28. August 1913.)

Wir stellten uns das nötige Ausgangsmaterial nach den Angaben von Feuerstein und Dutoit<sup>3)</sup> dar.

Daraus wurden durch Einwirkung von Jodmethyl in alkalischer Lösung ein dem Fluorescein in seinen Eigenschaften sehr ähnlicher Diäther (Formel I), ein Triäther (Formel II) und ein Triäther-ester (Formel III) erhalten.



<sup>1)</sup> Richard Berg, Dissertation, Lausanne 1913 (Buchdruckerei E. Chaulmontet, Genf).

<sup>2)</sup> B. 34, 2617 [1901], J. Thiele und Carl Jaeger; vergl. auch C. Liebermann, B. 34, 2299 [1901].

<sup>3)</sup> B. 34, 2637 [1901].