

Oxy-allobetulin.

2 g Oxy-allobetulinacetat verseifen wir durch 1-stündiges Kochen mit 80 ccm n_{11} -alkoholischer Kalilauge und 20 ccm Benzol unter Rückflußkühlung. Nachdem vorübergehend Lösung eingetreten war, begann sich bereits während des Erhitzens ein Teil des Verseifungsproduktes krystallin abzuscheiden. Ausbeute 11 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ist es vorteilhaft, durch schnelles Abkühlen und Reiben die Abscheidung des Oxy-allobetulins zu beschleunigen. Es krystallisiert dann in feinen, verfilzten Nadelchen. Es ist sehr schwer löslich in Äther, Aceton, kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, etwas leichter in den siedenden Medien und in Chloroform. Das Oxy-allobetulin sublimiert fast unzersetzt, bevor Schmelze eintritt. Der Körper ist ungemein schwer verbrennlich.

0.1847 g Sbst.: 0.5355 g CO_2 , 0.1750 g H_2O . — 0.1658 g Sbst.: 0.4813 g CO_2 , 0.1565 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$. Ber. C 79.61, H 10.50.

$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_3$. „ „ 79.77, „ 10.56.

Gef. „ 79.10, 79.18, „ 10.60, 10.56.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

263. F. Kehrman und Jean Henri Dardel: Über die Sulfonium-Basen, welche sich vom Thio-diphenylamin und analogen Verbindungen ableiten.

(Eingegangen am 21. Juni 1922.)

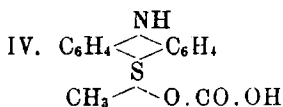
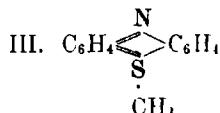
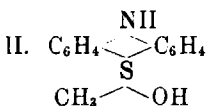
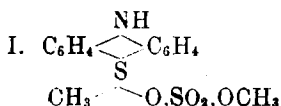
Die ersten Vertreter der aromatischen und gemischt-aromatischen Sulfonium-Basen sind vor 17 Jahren dargestellt worden¹⁾. Die Bildungsweise hierher gehöriger Salze durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf aromatische Sulfide mit offenen Ketten ist von Kehrman und Duttenhöfer²⁾ gefunden worden.

Wir haben diese Versuche nunmehr fortgesetzt und auf aromatische Sulfide mit ringförmig gebundenem Schwefel ausgedehnt. Insbesondere haben wir das Thio-diphenylamin und seine Analogen in das Bereich der Untersuchung gezogen, teilweise mit Rücksicht auf die zu erwartenden Beziehungen zu den Azthionium-Körpern.

Thio-diphenylamin addiert Dimethylsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des Salzes I., welches durch Einwirkung von ätzenden Alkalien in die farblose, wasserlösliche Base

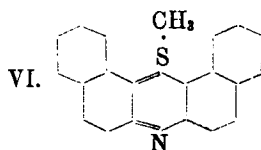
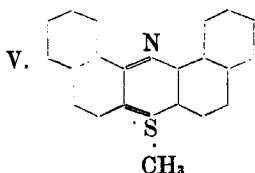
¹⁾ B. 38, 4197 [1905]; S. Smiles, Soc. 86, 696 [1906].

²⁾ l. c., ferner B. 39, 3559 [1906]; 45, 2895 [1912]; 51, 474 [1918].



II. umgewandelt wird. Diese spaltet leicht Wasser ab und geht in das Anhydrid III. über, eine gelbe, unbeständige Substanz, die schon durch Kohlensäure wieder in das farblose Carbonat IV. der Sulfonium-Form zurückverwandelt wird.

Genau wie Thio-diphenylamin verhalten sich zu Dimethylsulfat die Naphthalin-Derivate »Thio-phenyl- α -naphthyl-amin, Thio-phenyl- β -naphthyl-amin, Thio-di- α -naphthyl-amin und Thio-di- β -naphthyl-amin«, jedoch zeigten sich die beiden Anhydride V. und VI. recht beständig, so daß sie in Gestalt orangegelber Krystalle



isoliert und analysiert werden konnten.

Alle diese Sulfonium-Basen spalten in Form ihrer Hydrate beim Erhitzen mit Wasser Methylalkohol ab und verwandeln sich in die Ausgangskörper Thio-diphenyl-amin usw. zurück. Ebenso verlieren die Haloidsalze langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur Halogenalkyl.

Die Existenz dieser wahrscheinlich *ortho*-chinoiden Anhydride ist nun recht bemerkenswert. In ihnen ist ein 4-wertiges Schwefelatom enthalten, dessen verfügbare Affinität nur zur Bindung an Kohlenstoff gebraucht wird. Ihre ungesättigte Natur verrät sich durch die intensive Farbe und zeigt sich ferner noch darin, daß sie leicht Wasser oder Säuren addieren unter Rückverwandlung in die farblosen, gesättigten Sulfonium-Verbindungen.

Bisher sind unseres Wissens keine organischen Schwefelverbindungen mit Sicherheit bekannt gewesen, in welchen ein derartiger Sättigungszustand zutage tritt; jedoch ist es wahrscheinlich, daß die von uns beobachteten Verbindungen nicht vereinzelt bleiben werden. Bereits S. Smiles hat die Existenz derartiger Verbindungen in Formel-

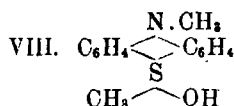
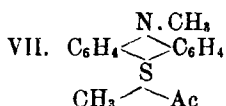
bildern in Betracht gezogen, ohne daß es ihm jedoch gelungen wäre, solche nun auch wirklich darzustellen.

Auch die schon länger bekannten, am Stickstoff methylierten Derivate des Thio-diphenylamins¹⁾ und seiner Analogen, welche mit den gelben Sulfonium-Anhydriden isomer sind, addieren leicht Dimethylsulfat am Schwefel unter Bildung ganz entsprechender Sulfonium-Salze (VII). Die ihnen entsprechenden Basen (VIII.) sind farblos und wasserlöslich, liefern jedoch keine Anhydride, sondern spalten beim Erhitzen in Lösung Methylalkohol ab unter Regenerierung der am Stickstoff methylierten Ausgangskörper.

Sämtliche bisher von uns erhaltenen Sulfonium-Salze des neuen Typus sind sowohl in festem Zustande, wie in Lösung außerordentlich lichtempfindlich, besonders die frisch dargestellten farblosen Perchlorate und Chloride schwärzen sich rapid, wenn sie dem Tageslicht kurze Zeit ausgesetzt bleiben.

Ihre Lösungen schmecken intensiv bitter, fast wie die Salze des Chinins; auch sind sie starke Gifte.

Was schließlich die Darstellung des Thio-diphenylamins und seiner Analoga betrifft, so wollen wir nicht unterlassen zu bemerken, daß uns eine Notiz²⁾ in dem bekannten Handbuch von Meyer-Jacobson, welche besagt, daß die Verwendung gewisser Katalysatoren bei der Darstellung die Ausbeuten wesentlich zu erhöhen vermag, von großem praktischem Nutzen gewesen ist. Besonders die Verwendung von Jod bewirkt die Gewinnung fast theoretischer Ausbeuten in manchen Fällen, wo man bisher nur mühsam einige Prozente hatte erhalten können.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Thio-diphenylamin.

Wenn man genau nach den Angaben von Bernthsen³⁾ verfährt, erhält man, wie uns auch von technischer Seite bestätigt worden ist, im günstigsten Falle etwa 40 % der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion beginnt bei etwa 225° und dauert bis zur Beendigung der H₂S-Entwicklung 5—6 Stdn. Nach dem Abdestillieren des Reaktionsproduktes hinterbleibt (auch im Vakuum) sehr viel kohliges Rück-

¹⁾ A. Bernthsen, A. 230, 78 [1885].

²⁾ Bd. II, Th. 3, S. 1490.

³⁾ l. c.

stand. Setzt man aber beispielsweise einem Ansatz von 50 g Diphenylamin und 20 g Schwefel 0.1 g Jod zu, so beginnt die Entwicklung von H_2S schon bei 170° , wird rasch sehr lebhaft und ist nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ohne weitere Temperatursteigerung beendet. Das Rohprodukt destilliert fast völlig unter Hinterlassung von relativ wenig blasig aufgetriebener, sehr poröser Kohle. So wurden 90 % der Theorie an Destillat und daraus nach einmaligem Krystallisieren aus Alkohol 82 % reines Präparat erhalten.

S-Methyl-thiodiphenylamin-sulfoniumperchlorat
(vergl. F. I).

9.5 g Thio-diphenylamin und 7 g frisch gereinigtes Dimethylsulfat wurden in einem geschlossenen Kolben im Wasserbade 1 Stde. auf 80° erhitzt. Der alsdann völlig verflüssigte Kolbeninhalt wurde in $\frac{1}{2}$ l Wasser gegossen und kräftig umgeschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt unter Hinterlassung von etwas harziger Materie, hauptsächlich unangegriffenes Thio-diphenylamin, auflöst. Die Lösung wird kurze Zeit mit etwas Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit einigen ccm Überchlorsäure von 25 % versetzt. Man erhält so ein weißes, schweres, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem beträchtlich lösliches Krystallpulver, welches sowohl in festem Zustande, wie auch in Lösung vor Tageslicht geschützt werden muß. Ausbeute etwa 70 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz über konz. Schwefelsäure getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NSClO}_4$. Ber. Cl 11.32. Gef. Cl 11.22.

Bei raschem Arbeiten lassen sich kleine Mengen aus siedendem Wasser umkrystallisieren, ohne daß sich viel zersetzt. Die intensiv bitter schmeckende Lösung reagiert auf Lackmus neutral; versetzt man sie mit Natriumbicarbonat oder auch mit Natriumcarbonat, so wird sie nicht verändert, färbt sich jedoch auf Zusatz von Ätzlaugen hellgelb. Schüttelt man dann mit Äther, so färbt sich dieser gelb, während die wäßrige Lösung entfärbt wird. Beim Schütteln mit destilliertem Wasser entfärbt sich die gelbe, ätherische Lösung, indem farblose, bitter schmeckende Sulfonium-Base regeneriert wird, jedoch nicht, ohne daß ein Teil der Zersetzung anheimfällt, unter Bildung von Thio-diphenylamin, das im Äther gelöst bleibt.

Erwärmt man die mit Lauge versetzte, gelb gewordene Lösung kurze Zeit zum Sieden, so trübt sie sich bald unter Ausscheidung von Thio diphenylamin. Es ist nicht gelungen, die gelbe Form der Base, welche jedenfalls ein Anhydrid ist, von der Art, wie sie aus

den Naphthalin-Derivaten leichter entstehen, zu isolieren. Kalte, konz. Schwefelsäure löst die Sulfonium-Salze des Thio-diphenylamins vollständig farblos auf, während letzteres damit bekanntlich eine sehr intensive Farbreaktion gibt, welche auf der Bildung von Azthionium-Salz beruht.

N, S-Dimethyl-thiodiphenylamin-sulfoniumperchlorat
(vergl F. VII.).

Über die Darstellung des am Stickstoff methylierten Thio-diphenylamins siehe A. Bernthsen¹⁾. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 99°, während auch das reinste Thio-diphenylamin immer deutlich hellgelb erscheint.

10.6 g *N*-Methyl-thiodiphenylamin und 7.5 g Dimethylsulfat wurden 1 Stde. auf 90° erhitzt. Die alsdann vollkommen verflüssigte Reaktionsmasse löste sich größtenteils in kaltem Wasser unter Hinterlassung von etwas unangegriffenem Methyl-thiodiphenylamin. Die durch Schütteln mit etwas Tierkohle entfärbte Lösung schied auf Zusatz von Überchlorsäure ein schön krystallisiertes Perchlorat in einer Menge von 65 % der Theorie aus. Farblose, dünne Prismen, welche sich am Licht langsam dunkel färben, in kaltem Wasser wenig löslich sind und sich aus viel siedendem gut umkrystallisieren lassen. Die Lösung ist bitter schmeckend, jedoch weit weniger intensiv, wie diejenige des nicht am Stickstoff methylierten Körpers. Nach Zusatz von konz. Lauge bleibt sie farblos, und Äther nimmt beim Schütteln damit zunächst nichts auf. Bei genügender Konzentration krystallisiert sogar unverändertes Perchlorat aus der stark alkalischen Flüssigkeit. Beim Erhitzen zum Sieden hingegen erscheint schnell eine Trübung, verursacht durch ausgeschiedenes Methyl-thiodiphenylamin. Kalte, konz. Schwefelsäure löst das Perchlorat farblos auf.

Zur Analyse wurde dieses bei 100° getrocknet.

$C_{14}H_{14}NClSO_4$. Ber. Cl 10.84. Gef. Cl 10.92.

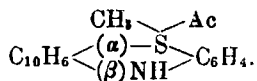
Darstellung von Thio-phenyl- β -naphthyl-amin.

Auch hier hat sich gezeigt, daß die Gegenwart von etwas Jod im Reaktionsgemisch von außerordentlich günstigem Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist. Die besten Ausbeuten von rund 80 % der Theorie an umkrystallisiertem Produkt erhielten wir nach folgendem Verfahren: 60 g Phenyl- β -naphthyl-amin, 17 g Schwefel und $\frac{1}{10}$ g Jod wurden im Vakuum (12—15 mm) 2 Stdn. auf 200° erhitzt, die Schmelze in kochendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und

¹⁾ A. 230, 88 [1885].

der getrocknete Niederschlag aus Benzol und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden schwefelgelbe, bei 178° schmelzende, flache Nadeln erhalten, deren Lösung starke, grüne Fluorescenz zeigte.

S-Methyl-thiophenyl- β -naphthylamin-sulfoniumsalze.



12.5 g Thio-phenyl β -naphthyl-amin und 7 g Dimethylsulfat wurden 1½ Stdn. auf 70° erhitzt und die verflüssigte Masse mit Wasser ausgezogen. Das mit etwas Tierkohle behandelte Filtrat gab auf Zusatz von genügend Überchlorsäure einen schweren, weißen, pulverig-krystallinischen Niederschlag des Perchlorats, welcher in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, sich aber aus kochendem umkrystallisieren läßt und dann deutliche, glänzende, weiße Nadeln bildet. Ausbeute 75 % der Theorie. Die wäßrige Lösung ist farblos, schmeckt intensiv bitter und wird durch Natriumcarbonat nicht verändert, sondern bei genügender Konzentration einfach teilweise ausgesalzen. Natronlauge hingegen färbt die Lösung sofort citronengelb und bewirkt Fällung eines ebenso gefärbten Niederschlages, welcher von Äther völlig aufgenommen wird. Schüttelt man die ätherische Lösung mit CO₂-haltigem Wasser, so wird sie unter Bildung von wasserlöslichem Carbonat fast ganz entfärbt, indem nur ein kleiner Teil, etwas durch Abspaltung von Methylalkohol entstandenes Thio-phenyl- β -naphthyl-amin, darin gelöst bleibt. Alle Versuche, die gelbe, flockige Base zur Analyse zu bringen, scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit; jedoch unterliegt es aus Analogiegründen keinem Zweifel, daß es sich um ein Anhydrid der später beschriebenen Art handelt.

Außer dem oben beschriebenen Perchlorat konnten leicht noch andere Salze durch Fällung der wäßrigen Lösungen mit geeigneten Reagenzien erhalten werden, unter anderen ein unlösliches gelbes Pikrat und ein farbloses Ferrocyanid.

Die Analyse des Perchlorats, welche wie diejenigen der übrigen in dieser Mitteilung erwähnten Perchlorate nach der von K. A. Hofmann angegebenen Methode sehr gut ausführbar war, ergab nach dem Trocknen des Salzes bei 110°

C₁₇H₁₄NSClO₄. Ber. Cl 9.77. Gef. Cl 9.84.

Konz. Schwefelsäure löst das Perchlorat farblos.

N,S-Dimethyl-thiophenyl- β -naphthylamin-sulfonium-perchlorat.

13 g nach O. Kym¹⁾ dargestelltes *N*-Methyl-thiophenyl- β -naphthylamin und 7.5 g Dimethylsulfat wurden 1 Stde. im Öl-

¹⁾ B. 23, 2466 [1890].

bad auf 110° erhitzt und die flüssig gewordene Masse mit Wasser ausgezogen. Der mit Tierkohle entfärbte Auszug lieferte auf Zusatz von Überchlorsäure das Perchlorat als weißes, krystallinisches, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich lösliches Pulver in einer Ausbeute von 84 % der Theorie. Die wäßrige Lösung schmeckt stark bitter und bleibt auf Zusatz von Natriumbicarbonat und auch von Natronlauge in der Kälte unverändert. Erhitzt man letztere Lösung längere Zeit, etwa 1—2 Stdn., zum Sieden, so spaltet sich am Stickstoff methyliertes Thio-phenyl- β -naphthyl-amin als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab. In konz. Schwefelsäure ist das Perchlorat farblos löslich, färbt sich jedoch, besonders im direkten Sonnenlicht, oberflächlich schnell dunkelbraun und löst sich dann nicht mehr farblos in Schwefelsäure.

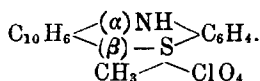
Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{16}NClSO_4$. Ber. Cl 9.40. Gef. Cl 9.44.

Darstellung von Thio-phenyl- α -naphthyl-amin.

Wir erhielten diese Verbindung in einer Ausbeute von 78 % der Theorie an umkrystallisiertem Produkt durch 1-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 200° einer Mischung von 30 g Phenyl- α -naphthyl-amin, 8 g Schwefel und $\frac{1}{10}$ g Jod. Das krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin in goldgelben, bei 130.5° schmelzenden Blättern erhalten, welche in Lösung schön grün fluorescieren.

S-Methyl-thiophenyl- α -naphthylamin-sulfoniumperchlorat,



12.5 g Thio-phenyl- α -naphthyl-amin und 7 g Dimethylsulfat wurden auf dem Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stdn. auf höchstens 50° erhitzt, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und nach Behandlung des Filtrats mit Tierkohle die Lösung mit Überchlorsäure gefällt. Das Salz scheidet sich häufig anfangs zähflüssig aus, wird aber immer schnell krystallinisch. Es läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug höchstens 40 % der Theorie, weil ein großer Teil während der Einwirkung des Dimethylsulfats in schmierige, wasserunlösliche Produkte verwandelt wird.

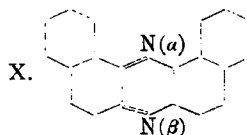
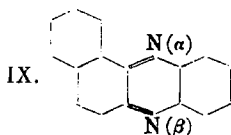
Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

$C_{17}H_{14}NClSO_4$. Ber. Cl 9.77. Gef. Cl 9.84.

Kochen mit reinem Wasser zersetzt das Salz teilweise, man muß daher beim Umkrystallisieren eine Spur Überchlorsäure hinzufügen.

In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich und schmeckt stark bitter; Zusatz von Natriumcarbonat scheidet etwas Base in Form des gelben, ätherlöslichen Anhydrids aus, Natronlauge fällt letzteres vollständig. Schüttelt man den citronengelben Äther-Extrakt mit destilliertem Wasser, so bleibt er gelb, wird aber nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure beim Schütteln entfärbt. Konz. Schwefelsäure löst farblos. Die Reindarstellung und Analyse der gelben Base gelang nicht.

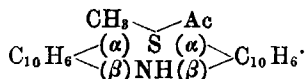
Wir haben verschiedene Versuche gemacht, das Thio-phenyl- α -naphthyl-amin am Stickstoff zu methylieren, jedoch ohne Erfolg; ebenso wenig gelang uns die *N*-Methylierung des Thio-di- α -naphthylamins. Die Ursache ist offenbar sterischer Natur und in der Besetzung der einen resp. beider *ortho*-Stellen zum Ring-Stickstoff durch den zweiten Benzolkern des Naphthylamins zu suchen. Wie schon vor längerer Zeit gefunden wurde, lassen sich Naphtho-phenazin (IX.) und Dinaphthazin (X.) ebensowenig an dem mit α bezeichneten Stickstoffatom durch Methylsulfat oder Halogenalkyl methylieren, wohl aber beide leicht am β -Stickstoffatom, offenbar ebenfalls aus sterischen Gründen.



Darstellung von Thio-di- β -naphthylamin.

Während man nach Ris¹⁾ 64 g Di- β -naphthylamin mit 16 g Schwefel 10 Stdn. auf 200—210° erhitzen muß, geht die Reaktion nach Zusatz von etwas Jod schon bei 180° sehr schnell und ist nach $\frac{1}{2}$ -stündigem, schließlich auf 200° gesteigertem Erhitzen völlig zu Ende. Nach dem Umkrystallisieren der Roh-Schmelze aus Toluol wurden 85% bei 233° schmelzender, hellgelber, in Lösung grün fluoreszierender Nadeln erhalten.

S-Methyl-thio-di- β -naphthylamin-sulfoniumsalze,



12 g Thio-di- β -naphthylamin und 6 g Dimethylsulfat wurden 5—6 Stdn. auf 85° erhitzt, der mit Tierkohle behandelte wäßrige Auszug filtriert und mit Überchlorsäure gefällt. Das Perchlorat bildet ein weißes, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem etwas mehr lösliches, krystallinisches Pulver. Ausbeute 55% der theoretischen. Wurde bei 110° getrocknet.

¹⁾ B. 19, 2240 [1886].

$C_{21}H_{16}NClSO_4$. Ber. Cl 8.59. Gef. Cl 8.50.

Konz. Salzsäure oder festes NaCl fällt aus der Lösung des Sulfomethylats das Chlorid in atlasglänzenden, farblosen Blättchen, in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem löslich. Auch ein Chloroplatinat und ein Pikrat sind leicht darstellbar. Die wäßrigen Salzlösungen schmecken sehr stark und anhaltend bitter. Konz. Schwefelsäure löst sie farblos.

Anhydrid des *S*-Methyl-thio-di- β -naphthylamin-sulfoniums (VI).

Versetzt man die wäßrige Lösung des Sulfomethylats mit Natriumcarbonat, so färbt sie sich gelblich, ohne daß eine erhebliche Ausscheidung erscheint; hingegen bewirkt Natronlauge eine intensiv gelbe milchige Trübung, die durch Zusatz von festem Kochsalz ausgeflockt wird. Es ist uns gelungen, diese gelbe Form der Base analysenrein darzustellen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem, vorher durch Kochen von CO_2 und Luft befreitem Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator völlig getrocknet. Das so erhaltene, orangegelbe Pulver wurde in möglichst wenig kaltem Chloroform gelöst, wobei etwas Carbonat und etwas Thio-di- β -naphthylamin zurückblieb, die Lösung filtriert und unter Reiben mit einem Glasstabe tropfenweise mit niedrig siedendem Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die bald beginnende Krystallisation hellorangefarbener Nadeln vermehrte sich schnell und wurde nach kurzem Verweilen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

$C_{21}H_{15}NS$. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.
Gef. » 80.60, 80.44, » 4.91, 4.93, » 4.69.

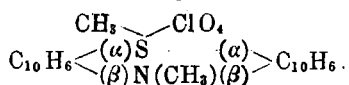
Es ist demnach vollkommen sicher, daß es sich um ein Anhydrid der Sulfonium-Base handelt, welches sich aus dieser durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser gebildet hat. Säuren, selbst Kohlensäure, verwandeln es wieder in die farblosen Sulfonium-Salze zurück. Es schmilzt bei 160—165° unter teilweiser Zersetzung, wobei Thio-di- β -naphthylamin neben mercaptan-artig riechenden Substanzen entsteht.

N-Methyl-thio-phenyl- β -naphthyl-amin

wurde nach den Angaben von Kym¹⁾ dargestellt und aus Methylbenzoat umkrystallisiert. Schmp. 284°.

¹⁾ B. 23, 2459 [1890].

N,S-Dimethyl-thio-di- β -naphthylamin-
sulfoniumperchlorat,



12 g *N*-Methyl-thio-di- β -naphthylamin wurden mit 6 g Dimethylsulfat im Ölbade 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Diese verhältnismäßig hohe Temperatur ist notwendig, da bei 100° der Körper noch nicht entsteht. Der wäßrige Auszug, welcher viel unlösliche Materie hinterließ, lieferte mit Überchlorsäure ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat in einer Ausbeute von 30% der Theorie. Das Salz läßt sich aus sehr viel heißem Wasser umkristallisieren; die Lösung schmeckt sehr bitter; Zusatz von Soda oder Laugen bewirkt in der Kälte keine Veränderung, bei längerem Kochen schließlich quantitative Spaltung in Methylalkohol und sich ausscheidendes *N*-Methyl-thio-di- β -naphthylamin. Konz. Schwefelsäure löst das Perchlorat farblos.

Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NClSO}_4$. Ber. Cl 8.30. Gef. Cl 8.27.

Thio-di- α -naphthylamin.

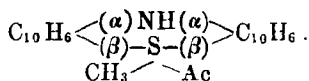
Auch diese Verbindung, welche bisher nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte und sehr schwer zu reinigen war¹⁾, haben wir unter Anwendung von Jod als Katalysator in Mengen zwischen 60 und 70% der Theorie aus Di- α -naphthylamin²⁾ darstellen können. 16 g Di- α -naphthylamin, 4 g Schwefel und $\frac{1}{10}$ g Jod werden 2 Stdn. auf anfangs 155°, gegen Ende der H_2S -Entwicklung auf 170–180° erhitzt. Die konzentrierte Chloroform-Lösung der orangeroten Schmelze scheidet auf Zusatz einer genügenden Menge heißgesättigter Chloroform-Pikrinsäure-Lösung das schwarze, krystallinische Pikrat des Thiokörpers in reichlicher Menge aus. Man saugt nach 12-stündigem Stehen ab, wäscht mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Chloroform die Mutterlauge weg und behandelt das getrocknete und gepulverte Additionsprodukt mit überschüssigem, kaltem, verdünntem, wäßrigem Ammoniak, wodurch glatt Spaltung in Ammoniumpikrat, welches teils in Lösung geht, teils krystallisiert, und Thio-di- α -naphthylamin, welches als orangegelbes, sich am Lichte schnell oberflächlich braun färbendes Pulver ungelöst bleibt, erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird abgesaugt und mit lauwarmem, ausgekochtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos

¹⁾ A. 322, 51 [1902].

²⁾ Von Schuchard in Görlitz in recht reinem Zustande zu beziehen.

abläuft. Das ungelöst bleibende ist genügend reines Thio-Derivat und dient zur Darstellung von Derivaten.

S-Methyl-thio-di- α -naphthylamin-sulfoniumsalze,



6 g Thio-di- α -naphthylamin und 3 g Dimethylsulfat wurden 1 Stde. auf höchstens 80° erhitzt. Die grünblau gewordene Schmelze wurde mit heißem Wasser ausgezogen und aus dem mit Tierkohle behandelten Filtrat das Perchlorat als weißes, krystallinisches, in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas mehr lösliches Pulver gefällt. Die Lösung schmeckt äußerst bitter; sie wird auf Zusatz von Natriumcarbonat oder Natronlauge intensiv goldgelb getrübt; die Ausscheidung geht mit goldgelber Farbe in Äther, welcher beim Schütteln mit Wasser nicht, wohl aber durch eine Spur Essigsäure, entfärbt wird. Konz. Schwefelsäure löst das Perchlorat farblos.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NSClO}_4$. Ber Cl 8.59. Gef. Cl 8.54.

Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

Anhydrid des *S*-Methyl-thio-di- α -naphthylamin-sulfoniums (V.).

Der nach Zusatz von Natronlauge in der Lösung des Sulfo-methylats entstandene, hellorangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit ausgekochtem Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet, dann in wenig Chloroform gelöst, eventl. filtriert, auf -20° abgekühlt und vorsichtig mit Petroläther vermischt. Die Verbindung krystallisiert alsbald in goldgelben Nadeln vom Schmp. 141°.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum getrocknet, da sie an der Luft CO_2 anzieht.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}$. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 80.45, » 4.88, » 4.48.

Es liegt also auch hier eine Anhydro-Base vor. In trockner Luft ziemlich beständig, zieht sie in der Laboratoriums-Luft rasch Säuredämpfe, selbst CO_2 an unter Rückbildung der farblosen Sulfonium-Salze.

Wir haben schließlich eine Anzahl Nitro-Derivate der beschriebenen Sulfonium-Verbindungen dargestellt, deren Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist.

Lausanne, 15. Juni 1922. Organ. Laborat. d. Universität.