

dung V sterisch hindern; diese Überlegung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die innere Wasserstoffbrücke im Salicylaldehyd recht fest, im *o*-Oxy-acetophenon dagegen nur ziemlich locker ausgebildet ist<sup>19)</sup>.

Zur näheren Prüfung dieser Ergebnisse ist beabsichtigt, auch Oxyaldehyde zu untersuchen.

Den Herren Prof. Dr. R. Mecke und Prof. Dr. G. Hesse danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen.

### Beschreibung der Versuche.

Für die Ultrarot-Messungen diente ein lichtelektrisches Spektral-Photometer<sup>9)</sup>, das mit Cs-Vakuumzelle und Gleichspannungsröhren-Galvanometer<sup>20)</sup> ausgestattet war. Es erlaubt eine direkte Ablesung der Absorption mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von  $\pm 1.10^{-3}$ . Die Ergebnisse der Ultrarotmessungen sind in dieser Arbeit stets durch den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wiedergegeben, wie er durch das Lambert-Beersche Gesetz definiert ist:

$\epsilon = (1/cd) \cdot \log (D_0/D)$ . ( $D_0$  Durchlässigkeit des Lösungsmittels,  $D$  dasselbe für die Lösung,  $d$  Schichtdicke,  $c$  Konzentration in Mol/l).

Der Acetylpropylalkohol<sup>21)</sup> wurde nach der Vorschrift von Knunjanž, Tschelinzev und Ossetrova<sup>2)</sup> dargestellt und durch doppelte Vakuumdestillation gereinigt (Sdp.<sub>15</sub> 84–84.6°). Als Lösungsmittel diente durch wiederholte Destillation, zuletzt in der von R. Mecke und R. L. Schupp angegebenen Umlaufapparatur<sup>22)</sup> sorgfältig gereinigter Tetrachlorkohlenstoff (Sdp.<sub>768</sub> 76.6°).

## 99. Bernhard Jaeckel: Über die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Triamine und Diaminophenole, I. Mitteilung\*).

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. B. Jaeckel, Clausthal.]

(Eingegangen am 24. Februar 1950.)

Es wird eine Reihe organischer Schwefelverbindungen von aromatischen Triaminen und Diaminophenolen beschrieben, welche durch Einwirkung von Schwefel auf Lösungen dieser Aminoverbindungen als Mercaptane, Disulfide, Trisulfide sowie als weitere Reaktionsprodukte unmittelbar in reiner kristallisierter Form erhalten werden.

Die Einführung von Schwefel in aromatische Amine erfolgt meist bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup>. Ich stellte nun fest, daß der Eintritt von Schwefel in ein aromatisches Triamin, das 2,4-Diamino-acetanilid, bereits in konzentrierter wäßriger Lösung bei Siedetemperatur fast sofort erfolgt und daß man nach diesem Verfahren unmittelbar zu einem reinen, feinkristallinen Trisulfid vom Schmelzpunkt 220–221° gelangt.

Auf acetylierte Diamine wirkt Schwefel unter den oben angegebenen Bedingungen nicht ein. Nichtacetylierte Diamine, wie das *m*-Toluyldiamin

<sup>19)</sup> W. Lüttke u. R. Mecke, erscheint demnächst in Ztschr. physik. Chem. 1950.

<sup>20)</sup> J. Kreuzer, Ztschr. Physik 125, 707 [1949].

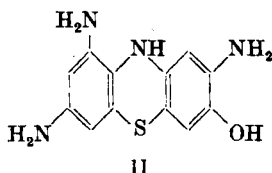
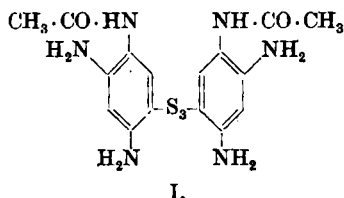
<sup>21)</sup> Für seine Überlassung habe ich Hrn. Dr. D. Waldi und Frln. Dr. H. Seewann herzlich zu danken. <sup>22)</sup> Ztschr. Elektrochem. 52, 59 [1948].

\* Umgearbeitete Fassung. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

<sup>1)</sup> H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 101, 1693 [1912]; H. H. Hodgson u. A. G. Dix, ebenda 105, 952 [1914].

geben bei mehrstündigem Kochen mit Schwefel in alkoholischer Lösung nach G. Schultz und H. Beyschlag<sup>2)</sup> lediglich harzartige Produkte von Polysulfidcharakter.

Der Eintritt des Schwefels erfolgt, wie eindeutig aus den angezogenen Literaturstellen hervorgeht, stets in *p*-Stellung zu einer und in *o,p*-Stellung zu 2 in *m*-Stellung zueinander befindlichen Aminogruppen. Dem Einwirkungsprodukt von Schwefel aus 2,4-Diamino-acetanilid muß daher die Konstitution eines Bis-[4,6-diamino-3-acetyl-amino-phenyl]-(1,1')-trisulfids (I) zukommen. Der Versuch, diese Konstitutionsformel durch einen Identitätsnachweis mit einem durch Reduktion des weiter unten beschriebenen Bis-[4,6-dinitro-3-acetyl-amino-phenyl]-(1,1')-disulfids hergestellten Produkts durchzuführen, ist bisher an der Unlöslichkeit dieses Nitroprodukts in den üblichen Reduktionsmitteln gescheitert.



Das Bis-[4,6-diamino-3-acetyl-amino-phenyl]-(1,1')-trisulfid spaltet in der Kälte, schneller beim Erwärmen, in wäßriger Lösung das dritte Schwefelatom unter Bildung des Bis-[4,6-diamino-3-acetyl-amino-phenyl]-(1,1')-disulfids ab, welches in Form seines Hydrochlorids in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 298° gewonnen wird.

Durch Reduktion des obigen Trisulfids mittels Schwefelwasserstoffs in salzsaurer Lösung erhielt ich das Bishydrochlorid des 5-Mercapto-2,4-diamino-acetanilids vom Schmp. 267–268°. Infolge der äußerst leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe ließ sich aus der Mutterlauge durch Fällung mittels konz. Salzsäure noch das 5-Mercapto-1,2,4-triamino-benzol gewinnen.

Beim Durchblasen von Luft durch die wäßr. Lösung der Acetylverbindung wird das obengenannte Diamino-acetanilid-disulfid vom Schmp. 298° und beim Erwärmen mit Schwefel das Trisulfid vom Schmp. 220–221° erhalten.

Die Einwirkung von Schwefel auf 2,4-Diamino-acetanilid erfolgt somit, wie dies schon G. Schultz und H. Beyschlag<sup>2)</sup> für den analogen Reaktionsverlauf bei Einwirkung von Schwefel auf *m*-Toluyldiamin angenommen haben, in der Weise, daß zuerst die 5-Mercapto-Verbindung des Diaminoacetanilids gebildet wird. Diese setzt sich dann sofort mit weiterem Schwefel unter Bildung des Trisulfids um und kann daher aus der Reaktionslauge nicht abgeschieden werden. Lediglich eine gelbstichig rote Färbung der vom Schwefelwasserstoff befreiten Reaktionslauge nach Zusatz von Nitroprussidnatrium deutet auf das Vorhandensein eines Mercaptans in der Lösung hin.

<sup>2)</sup> B. 42, 743 [1909].

Dieselbe Reaktionsfähigkeit gegenüber elementarem Schwefel in wäbr. sowie in alkohol. Lösung zeigt auch das 2,4-Diamino-phenol, jedoch nicht mehr das am Sauerstoff alkylierte 2,4-Diamino-anisol. Es findet hierbei jedoch über-raschenderweise eine weitergehende Reaktion statt.

Das erhaltene Produkt erwies sich nämlich auf Grund seines Schmelzpunktes sowie Misch-Schmelzpunktes (214–215°) mit dem durch Einwirkung der theoretischen Menge Natriumtetrasulfid auf Diaminophenol früher dargestellten Produkt<sup>3)</sup> identisch; diesem muß, wie aus der Patentschrift hervorgeht, die Konstitution eines 2-Oxy-3,5,7-triamino-phenthiazins (II) bzw. eines *o,o'*-Diamino-leucothionolins zukommen. Es stellt offenbar ein Zwischenprodukt bei der Schwefelschwarzherstellung dar.

Das Diamino-leucothionolin löst sich infolge schnell einsetzender Oxydation mit blauer Farbe in Alkalien und mit roter in Säuren und ist durch dieses Verhalten als Leucindophenol-Derivat gekennzeichnet. Dieselbe Farbreaktion zeigt auch das Diaminophenol gegenüber Alkalien. Interessant war, daß im vorliegenden Falle dieselbe Kondensation unter Thiodiphenylamin-Bildung auch bei Verwendung von elementarem Schwefel allein verläuft. Die Nichtabspaltung von Ammoniak, der S-Gehalt von 12,3%, der Nachweis von drei freien Aminogruppen durch Bildung eines Trishydrochlorids sowie der Vergleich mit der von A. Bernthsen<sup>4)</sup> beschriebenen Thionolinbildung aus zwei Molekülen *p*-Aminophenol lassen die oben angegebene Konstitution als gesichert erscheinen. Der versuchte synthetische Aufbau des Produktes durch Einwirkung von Schwefel auf 2-Oxy-3,5,7-triamino-diphenylamin führte bisher nur zu einem nicht mehr krystallinischen Produkt von fast doppelt so hohem Schwefelgehalt (20,4%). Wegen der mangelnden Löslichkeit des Diaminothionolins in organischen Lösungsmitteln war auch eine Mol.-Gew.-Bestimmung nicht durchführbar.

Hrn. Professor Dr. M. Linhard, dem Direktor des Chemischen Institutes der Bergakademie, spreche ich für das außerordentliche Entgegenkommen, welches er mir durch Überlassung eines Laboratoriums sowie durch Überlassung der verschiedensten Hilfsmittel seines Institutes erwiesen und wodurch er die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglicht hat, meinen verbindlichsten Dank aus. Den Farbenfabriken Bayer bin ich gleichfalls für die Überlassung einiger Präparate zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Reindarstellung der Ausgangsprodukte acetyliert man die entsprechenden Nitroamine mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von wenig konz. Schwefelsäure. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol werden die erhaltenen Nitroacetanilide in bekannter Weise in wäbr. Lösung mit Eisenfeilspänen und etwas Essigsäure bei 98–100° reduziert, wobei nach jedem Zusatz der Nitroverbindung sofort Entfärbung der Reduktionslösung eintreten muß. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Natriumdithionit und Eindampfen der filtrierten Lösung i. Vak. erhält man die Aminoverbindungen in reiner Form.

Das *o*-Nitro-acetanilid reduziert man besser als nach den bekannten Verfahren mittels alkoholischer Natriumdisulfidlösung, wobei die Farbe dieser Lösung von Rot ins Bräunliche umschlägt. Beim Verdunsten der äther. Lösung fällt das *o*-Amino-acetanilid als gelbliche Krystallmasse an.

Bis-[4,6-diamino-3-acetylamino-phenyl]-(1,1')-trisulfid (I): Es werden 6 g 2,4-Diamino-acetanilid mit 10 ccm Wasser und 3 g Schwefel in einem auf 130–140° gehaltenen Heizbade erhitzt. Nach etwa 15 Min. scheidet sich das Trisulfid fast sofort in feinen, blaßgelblichen Nadeln ab, welche, nachdem sie mittels Benzols von anhaftendem

<sup>3)</sup> Agfa, Dtsch. Reichs-Pat. 117921 (C. 1901 I, 485).

<sup>4)</sup> A. 230, 73, insbes. 202 [1885].

Schwefel befreit sind, bei 220–221° (Zers.) schmelzen. Ausb. etwa 50% d.Theorie. Aus der Mutterlauge kann unverändertes Diamino-acetanilid wiedergewonnen werden.

$C_{16}H_{20}O_2N_6S_3$  (424.6) Ber. N 19.80 S 22.60 Gef. N 19.4 S 22.70.

Das Trisulfid löst sich in eiskalten Mineralsäuren, schwer in heißem Wasser und in Alkohol. Es ist unlöslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol und Pyridin. Die Titration mit Nitritlösung ergibt das Vorhandensein zweier freier Aminogruppen.

Bis-[4.6-diamino-3-acetyl-amino-phenyl]-(1.1')-disulfid: Um ein reines Disulfid zu erhalten, erwärmt man die mit überschüss. Salzsäure unter Eiszusatz hergestellte, möglichst konz. Lösung des Trisulfids so lange, bis die Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel nicht mehr zunimmt. Ein Erhitzen bis zur Siedehitze ist zu vermeiden, weil sonst teilweise Abspaltung der Acetylgruppe und Dunkelfärbung der Lösung eintritt. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man nach Abstumpfen der überschüss. Salzsäure bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion das Bishydrochlorid des Disulfids vom Schmp. 298° in schwefelgelben Nadeln. Infolge der großen Wasserlöslichkeit desselben ist die Ausbeute keine vollständige.

$C_{16}H_{20}O_2N_6S_2 \cdot 2HCl$  (465.4) Ber. N 18.06 S 13.76 Cl 15.3 Gef. N 17.7 S 13.6 Cl 15.2 (als  $AgCl$ ).

Durch Neutralisation dieses Bishydrochlorids mittels Ammoniaks oder Hydrogencarbonats gewinnt man die freie Base, die infolge der leichten Abspaltbarkeit der Salzsäure den gleichen Schmp. wie das Hydrochlorid aufweist. Sie ist in Wasser und in Alkohol kaum, in anderen organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol und Pyridin nicht löslich.

$C_{16}H_{20}O_2N_6S_2$  (392.5) Ber. S 16.36 Gef. S 16.55.

5-Mercapto-2.4-diamino-acetanilid: Diese Verbindung wird durch etwa 12-stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Trisulfid-Lösung und durch Konzentration der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierten Lösung i. Vak. auf dem Wasserbade gewonnen. Um jegliche Oxydation dabei zu vermeiden, leitet man Kohlendioxyd ein. Beim Erkalten des Konzentrates fällt das Bishydrochlorid in farblosen Nadeln an; Schmp. 267–268°. Ausb. an Rohprodukt etwa 65% d.Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure erhält man es analysenrein.

$C_8H_{11}ON_3S \cdot 2HCl$  (270.2) Ber. N 15.55 S 11.85 Cl 26.35  
Gef. N 16.00 S 11.40 Cl 26.30.

Das Mercaptan ist in Alkalien löslich und bildet mit Schwermetallsalzen hellfarbige Niederschläge, welche schon bei schwachem Erwärmen eine dunkle Farbe annehmen. Das Mercaptan ist äußerst reaktionsfähig. Beim Durchblasen von Luft durch eine mit Acetat fast neutralisierte Lösung scheidet sich das Disulfid vom Schmp. 298° ab. Erhitzt man die in gleicher Weise neutralisierte Lösung mit Schwefel, so tritt bereits bei schwachem Erwärmen eine stürmische Schwefelwasserstoff-Entwicklung unter Abscheidung des Trisulfids vom Schmp. 220–221° ein.

5-Mercapto-1.2.4-triamino-benzol: Aus der Mutterlauge, welche bei Gewinnung des vorstehend beschriebenen Produktes anfällt, läßt sich nach weiterer Konzentration durch Fällung mittels konz. Salzsäure noch das in kurzen, prismatischen Stäbchen sich abscheidende Bishydrochlorid des 5-Mercapto-1.2.4-triamino-benzols gewinnen.

$C_6H_9N_3S \cdot 2HCl$  (228.2) Ber. N 18.45 S 14.05 Cl 31.2  
Gef. N 18.35 S 14.00 Cl 31.1.

Das Fehlen der Acetylgruppe wird durch das negative Ausfallen der Kakodylprobe bewiesen; auch das Verhalten gegen Alkalilauge ist hierfür kennzeichnend. Während die alkalische Lösung des Mercapto-diamino-acetanilids selbst beim Erwärmen farblos bleibt, ist die alkal. Lösung des Mercapto-triamino-benzols rot und erleidet beim Erhitzen infolge weiterer Oxydation noch eine wesentliche Farbvertiefung, wobei offenbar unter Ammoniakabspaltung eine ähnliche Kondensation zweier Moleküle zu einem Thiodiphenylamino-Derivat stattfindet, wie bei dem nachfolgend beschriebenen 2.4-Diamino-phenol.

Bis-[4.6-dinitro-3-acetamino-phenyl]-(1.1')-disulfid: Dieses für den versuchten Identitätsnachweis mit dem Bis-[diamino-acetanilid]-disulfid hergestellte Pro-

dukt erhält man aus dem 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol durch Substitution einer Chlorgruppe durch Ammoniak in alkohol. Lösung nach R. Nietzki und A. Schedler<sup>5)</sup>). Durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrids und Schwefelsäure erhält man daraus die bisher noch nicht beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. 136°. Durch Umsetzung der zweiten Chlorgruppe nach dem von F. Schultz und A. Beyschlag angegebenen Verfahren<sup>6)</sup> gewinnt man mittels Natriumdisulfids in alkohol. Lösung das in Wasser unlösliche, in Schwefelnatrium mit braunroter Farbe lösliche Bis-[dinitro-acetanilid]-disulfid in Form gelber Nadeln, welches sich durch die üblichen Reduktionsmittel wie Eisen, Zinnchlorür und Natriumdisulfid nicht in die gewünschte Diaminoverbindung überführen läßt.

$C_{16}H_{12}O_{10}N_6S_2$  (512.6) Ber. S 12.55 Gef. S 12.9.

Einwirkung von Schwefel auf 2.4-Diamino-phenol: Dieses Diaminophenol läßt sich äußerst leicht nach dem Verfahren von V. A. Pomeranz<sup>7)</sup> in Form seines Bishydrochlorids gewinnen. Die Reduktion führt man am besten bei 30–40° unter Kühlung und unter allmählicher Zugabe der theoret. erforderlichen Eisenmenge (Ferrum reductum) zur Aufschlammung von 2.4-Dinitro-phenol in 30-proz. Salzsäure durch. Die abgeschiedene weiße bis hellgraue Krystallmasse wird zum Zweck der völligen Reinigung in Wasser von etwa 30–40° (sonst Zersetzung unter Dunkelfärbung) und durch Fällung mittels konz. Salzsäure als schneeweiße, von allen Verunreinigungen befreite Krystallmasse gewonnen.

2-Oxy-3.5.7-triamino-thiodiphenylamin (II): Wegen der großen Oxydierbarkeit des freien Diaminophenols verreibt man die Aufschlammung seines Bishydrochlorids mit der 5–10-fachen, vorteilhaft mit Schwefelwasserstoff abgesättigten Alkoholmenge, gibt die zur Neutralisation erforderliche Menge Natriumacetat sowie die 2 Atomen entsprechende Schwefelmenge hinzu und erhitzt dieses Gemisch unter Rühren am Rückflußkühler. Nach Erreichung der Siedetemperatur setzt sehr bald eine lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein, wobei sich das Diaminoleucothionolin in silberglänzenden, feinen Blättchen vom Schmp. 214–215° (Zers.) abscheidet. Zwecks weiterer Erhöhung der Ausbeute kann man noch die bei der Neutralisation mittels Acetats entbundene Essigsäure durch Hydrogencarbonat abstumpfen. Die Ausbeute beträgt etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen. Das freie Diaminoleucothionolin ist äußerst oxydabel und nimmt selbst in gut verschlossenen Gläschen eine dunkle Farbe an.

$C_{12}H_{12}ON_4S$  (260.3) Ber. S 12.3 N 21.5 Gef. S 12.32 N 21.0.

In Wasser und in Alkohol ist es schwer-, in anderen organ. Lösungsmitteln unlöslich, weshalb auch eine Mol.-Gew.-Bestimmung nicht durchführbar war. Von verd. Säuren, Alkalien und Schwefelalkalien wird es leicht aufgenommen. Die salzsauren Lösungen färben sich infolge der Oxydation zur chinoiden Verbindung schnell rotviolett, die alkalischen kornblumenblau.

Mittels konz. Salzsäure läßt sich aus dem Thionolin das Trishydrochlorid als weißes oxydationsbeständiges Produkt abscheiden.

$C_{12}H_{12}ON_4S \cdot 3HCl$  (369.7) Ber. Cl 28.9 Gef. Cl 29.5.

<sup>5)</sup> B. 30, 1666 [1897].

<sup>6)</sup> B. 42, 748 [1909].

<sup>7)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 269542 (C. 1914 I, 591).