

245. F. Hobrecker: Ueber Reductionsprodukte der Nitracetamidverbindungen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXX; verl. in der Sitzung von
Hrn. Wichelhaus; eingegangen am 11. November.)

Zur Darstellung der β Diamidverbindungen bedient man sich bekanntlich der Nitramidverbindungen (β nach A. W. Hofmann u. Anderen, α nach Griess). Die Reduction der Nitracetamidverbindungen scheint nicht versucht worden zu sein. Für das Anfangsglied der Reihe, das β Diamidobenzol, lässt sich, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen werden, die Darstellung des Nitramidobenzols mit Vortheil umgehen. Versuche, dieselbe Reaction auch auf die höheren Glieder der Reihe auszudehnen, haben zu einem unerwarteten und nicht uninteressanten Resultat geführt.

Behandelt man Nitracetamidobenzol mit granulirtem Zinn und roher Salzsäure, so tritt eine stürmische Reaction ein, die nach kurzer Zeit beendigt ist. Aus der vom überschüssigen Zinn abgegossenen und durch Schwefelwasserstoff vollständig entzinnnten Lösung krystallisiren beim Eindampfen und Erkalten mehrere Centimeter lange, breite, sehr dünne Prismen von salzsaurem Diamidobenzol, dessen Zusammensetzung sowohl durch eine Platinbestimmung, als auch durch den bei 140° C. gefundenen Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Base festgestellt wurde.

0,4635 Grm. Substanz gaben 0,1747 Pt.

Gefunden.	Berechnet für
Pt 37,69	$C_6 H_4 (NH_2)_2 (HCl)_2 \cdot PtCl_4$ 37.97.

Vier andere mit erheblichen Mengen unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche führten stets zu demselben Resultat. Wendet man zum Nitriren des Acetamidobenzols eine von Untersalpetersäure freie Salpetersäure von 1,450 spec. Gew. an, so ist die Ausbeute an Diamidobenzolchlorhydrat eine mit der Theorie nahezu übereinstimmende.

Aethenyldiamidotoluol, Aethenyltoluylendiamin. Unterwirft man Nitracetamidotoluol derselben Behandlung, so erhält man, beim Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff entzinnnten Flüssigkeit, ein äusserst leicht lösliches Chlorhydrat, das sich durch Umkrystallisiren nur schwierig reinigen lässt. Im Wasser ist dasselbe so löslich, dass man es aus demselben nicht umkrystallisiren kann.

Mit mehr Erfolg lässt sich dazu concentrirte Salzsäure verwenden. Beim Erkalten derselben schießen wenig charakteristische warzenförmige Krystalle an, die sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, nicht aber in Aether lösen.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieses Chlorhydrats mit Natriumhydrat, so scheidet sich eine alsbald strahlig krystallinisch erstarrende Base ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle leicht rein erhalten wird. Auf diese Weise werden sehr regelmässig ausgebildete rhombische Tafeln gewonnen, die sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 203° C. schmelzen und bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Dieselben bleiben selbst nach wochenlanger Berührung mit der Luft vollkommen farblos.

I. 0.2750 Grm. gaben 0.7402 CO₂ und 0.1700 H₂ O.
 II. 0.2672 - - 0.7204 CO₂ - 0.1668 H₂ O.

Gefunden.		Berechnet für	
I.	II.	C ₉ H ₁₀ N ₂	C ₇ H ₁₀ N ₂
C. 73,41	73,53	73,97	68,77
H. 6,87	6,93	6,85	8,19

Der etwas zu niedrige C Gehalt findet seine Erklärung in der schwierigen Verbrennlichkeit der Base. Vier andere Kohlenstoffbestimmungen gaben zwischen 71,43 und 72,79 Kohlenstoff.

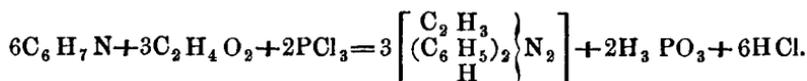
Die Base bildet wie erwähnt ein sehr lösliches Chlorhydrat, das aus der mehrfach aus Wasser umkrystallisirten Substanz leicht rein erhalten wird. Eine concentrirte wässrige Lösung desselben scheidet auf Zusatz von Platinchlorid alsbald ein in mehrere Millimeter langen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat aus, das sich aus verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt.

0,3706 Grm. gaben 0,1031 Grm. Pt.

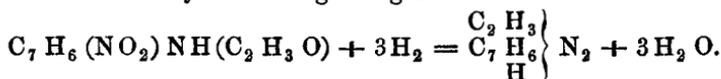
Gefunden.	Berechnet.
Pt 27,82	28,04

Diese Base schliesst sich in ihrer Zusammensetzung eng an die von A. W. Hofmann *) durch Einwirkung von Säurechlorid oder eine Mischung von Säure mit Phosphortrichlorid auf Amidobenzol und seine Homologen erhaltenen an, und dürfte mithin die Bezeichnung Aethenyltoluylendiamin gerechtfertigt sein. Dasselbe wird sich daher auch wohl nach der von Hofmann aufgefundenen Reaction erhalten lassen. Die Bildungsweise mag im ersten Augenblick auffallend erscheinen, sie findet jedoch bei näherer Betrachtung leicht ihre Erklärung. In der ersten Reaction bildet sich das äthenylirte Diamin in Folge einer durch das Phosphorchlorid bewirkten Wasserabscheidung aus dem essigsuren Anilin,

*) Jahresbericht 1865, S. 414.



In der zweiten Reaction entsteht zunächst durch den Wasserstoff ein acetylirtes Diamin, welches alsdann gleichfalls durch Wasser austritt in die Aethenylverbindung übergeht.



Aethenyldiamidoxylo, Aethenylxylendiamin. Nitracetamidoxylo liefert bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure leicht ein Reductionsprodukt, das durch Schwefelwasserstoff entzinnt, beim Eindampfen und Erkalten der Lösung als in schönen, meist concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat gewonnen wird. Aus diesem wird durch Zusatz von Natriumhydrat die Base leicht in festem Zustand abgeschieden. Alle Versuche jedoch, dieselbe krystallisirt zu erhalten, sind bis jetzt vergeblich gewesen. Die Base siedet unzersetzt bei einer weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen spröden harzartigen Masse, die sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löst. Dieselbe zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze aus.

Das bereits erwähnte Chlorhydrat lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure rein erhalten. Es bildet grosse weisse Nadeln, die sich leicht im Wasser, schwieriger in Alkohol und verdünnten Säuren lösen.

0,3042 Grm. gaben 0,6820 CO₂ und 0,1866 H₂O.

0,4034 Grm. gaben 0,2925 AgCl.

Gefunden.		Berechnet für
		C ₁₀ H ₁₂ N ₂ ·HCl
C	61,17	61,07
H	6,81	6,61
Cl	17,94	18,06

Eine heisse mässig concentrirte Lösung des Chlorhydrats, mit Platinchlorid versetzt, liefert beim Erkalten ein in schönen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat, das sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, leicht umkrystallisiren lässt.

0,6996 Substanz gaben 0,1876 Grm. Pt.

Gefunden.		Berechnet für
		C ₂₀ H ₂₄ N ₄ (HCl) ₂ , PtCl ₄
Pt	26,81.	26,95

Von den Salzen erwähne ich noch das charakteristische Nitrat. Bei der Chlorbestimmung war die Substanz in 2—300 CC. heissem

Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt worden. Nach einigen Stunden hatte sich über dem Chlorsilber fast die ganze Menge des Nitrats in Form mehrere Centimeter langer seideglänzender Nadeln abgeschieden. Dieselben lösten sich etwas leichter in kochendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

0,2952 Grm. gaben 0,5812 CO_2 und 0,1623 H_2O .

Gefunden.		Berechnet für
		$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$.
C	53,69	53,81
H	6,10	5,83.

Aethenylidiamidoxyloleurethan (Aethenylxylendiaminurethan) wird leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die ätherische Lösung der Base erhalten. Das gebildete Chlorhydrat wird durch Filtration und Waschen des im Wasser fast unlöslichen Urethans getrennt und das Urethan aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange seideglänzende, in siedendem Wasser leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

0,2043 Grm. Substanz gaben 0,5031 CO_2 und 0,1284 H_2O .

Gefunden.		Berechnet für
		$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
C	67,16	67,24
H	7,03	6,89.

Aethenyltriamidobenzol. Die Reaction, welche ich beim Amidobenzol vergeblich zu verwirklichen suchte, vollzieht sich beim Diamidobenzol mit grosser Leichtigkeit. Zu diesem Zweck wurde Diamidobenzol acetylirt, nitriert und alsdann reducirt. Beim Nitriren bilden sich jedoch mehrere Nitroprodukte, die ich bis jetzt noch nicht habe scheiden können. Die aus denselben gewonnenen Amidoverbindungen lassen sich jedoch durch Krystallisation trennen. Man erhält als schwer lösliches Produkt zunächst das Aethenyltriamidobenzol in Form langer weisser Nadeln, die an der Luft ihre Farbe nicht ändern, sich leicht in kaltem und heissem Wasser, sowie in Alkohol lösen. Mit Salzsäure bildet dasselbe ein sehr leicht lösliches, in dünnen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat und mit Salpetersäure ein etwas schwerer lösliches, in breiten Nadeln anschliessendes Nitrat.

0,1490 bei 100°C . getrockneter Substanz gaben
0,3607 CO_2 und 0,0819 H_2O .

Gefunden.		Berechnet für
		$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$
C	66,02	65,30
H	6,10	6,12.

Aus der Mutterlauge des Aethenyltriamidobenzols werden sehr kleine Krystalle erhalten, die wahrscheinlich Tetramidobenzol sind. Die dafür erhaltenen Zahlen lassen sich bis jetzt mit der Theorie nicht ganz in Einklang bringen. Mit einer eingehenden Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt und hoffe ich der Chemischen Gesellschaft über den Verlauf derselben bald Mittheilung machen zu können.

246. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 13. Novbr.)

Ueber die Chloride des Schwefels liegen sehr viele, aber zum Theil einander widersprechende Angaben vor. Ohne dieselben alle aufzählen zu wollen, bemerken wir nur, dass Carius*) aus vielen von ihm angestellten Versuchen schloss, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel ein Gemenge von Halbchlorschwefel mit einem noch unbekanntem der schwefeligen Säure entsprechenden Chloride sei, während Hübner und Guerout**) durch Einleiten von Kohlensäure in Chlorschwefel, der in der Kälte mit Chlor gesättigt war, eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Einfach-Chlorschwefels $S\text{Cl}^2$ erhielten, woraus sie zu schliessen scheinen, dass $S\text{Cl}^4$ nicht existirt. Carius stützt seine Ansicht hauptsächlich darauf, dass er durch Einwirkung des braunen (mit Chlor gesättigten) Chlorschwefel auf Benzoesäure und Alkohol Chlorthionyl erhalten hatte, welches freilich nicht für sich isolirt, sondern nur durch eine Gemenge-Analyse nachgewiesen war. In der That liess eine Bildung von Chlorthionyl die Wahrscheinlichkeit sehr gross erscheinen, dass in einem in der Kälte mit Chlor gesättigten Chlorschwefel eine Verbindung $S\text{Cl}^4$ enthalten sei. Die Angabe von Hübner und Guerout widersprach dem nicht, denn durch den anhaltenden Kohlensäurestrom konnte, indem aus allen in $S\text{Cl}^2$ und Cl^2 zerfallenen Molekülen das Chlor stetig fortgeführt wurde, durch Dissociation schliesslich nur $S\text{Cl}^2$ übrig bleiben. Es kam also darauf an, auf eine sichere und unzweideutige Weise die Bildung von Thionylchlorür nachzuweisen. Es ist uns dies durch Einwirkung von Chlorschwefel und Chlor auf Schwefelsäureanhydrid gelungen und zwar in dem Maasse, dass sich diese Reaction geradezu als vortheilhafte Darstellungsmethode des Thionylchlorürs eignet.

Die Einwirkung konnte hierbei nach der Gleichung



*) Ann. Chem. Pharm. CVI, 322.

**) Zeitschr. f. Chem. 1870, 455.