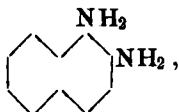


**172. Eug. Lellmann: Allgemeine Methoden zur Bestimmung der Constitution aromatischer Diamine.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. März.)

Unter obigem Titel habe ich unlängst einige Reactionen angegeben, vermittelt deren man leicht die relative Stellung zweier Amidogruppen im aromatischen Kerne ermitteln kann<sup>1)</sup>; diese Methoden hatten sich in allen untersuchten Fällen brauchbar erwiesen. Im vorigen Jahre versuchte Lawson<sup>2)</sup> die erwähnten Reactionen auf das Naphtylendiamin,



anzuwenden, und machte die Angabe, er habe keine Additionsproducte dieser Base mit Senfölen erhalten können, die Reaction sei ausgeblieben. Waren diese Angaben richtig, so hätte man annehmen müssen, dass in der Reihe des Naphtalins die angegebenen Methoden nicht brauchbar seien und ihnen damit die ganz allgemeine Anwendbarkeit absprechen müssen. So sehr mich die Angaben Lawson's angehen mussten, so war ich doch nicht eher in der Lage, dieselben einer Revision zu unterwerfen, da es mir an dem dazu erforderlichen Naphtylendiamin fehlte. Erst die in der vorigen Abhandlung beschriebene Darstellungsweise versetzte mich in den Besitz dieser Base und damit in die Möglichkeit, das Verhalten derselben gegen Senföle zu prüfen.

Ein vorläufiger Versuch musste mir die Zuverlässigkeit der Lawson'schen Angaben sehr zweifelhaft erscheinen lassen: denn als ich einige kleine Krystalle des Diamins mit einem Tropfen Allylsenföl übergoss und schwach erwärmte, trat unter Auflösung der ersteren eine sichtbare Reaction ein; wurde nun das Erhitzen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Senföles fortgesetzt, so blieb eine rein weisse, sehr hoch schmelzende Masse zurück, während sich zugleich der charakteristische Geruch des Diallylthioharnstoffes unangenehm bemerkbar machte. Der Rückstand ergab sich nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol als eine schwefelhaltige Substanz, die sich in warmer Natronlauge leicht löste und bei Zusatz von Bleiacetat zu dieser Lösung auch bei längerem Kochen keine Spur von Schwefelblei bildete. Obgleich durch diese, in wenigen Minuten aus-

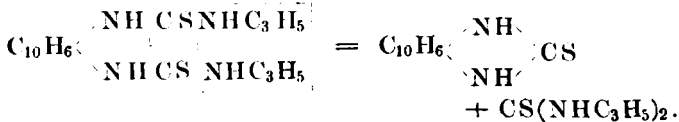
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 248.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2425.

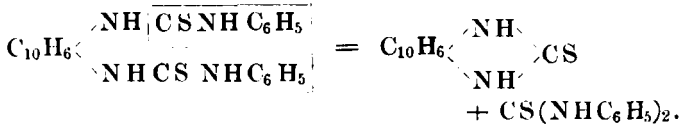
geführte Prüfung das Diamin mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als eine Orthoverbindung diagnosticirt war, so habe ich doch behufs vollständiger Widerlegung der Lawson'schen Angaben den Diallylnaphtylendithioharnstoff,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot CS \cdot NHC_3H_5 \\ NH \cdot CS \cdot NHC_3H_5 \end{array} \right.$ , isolirt. Ich erhielt denselben stets ohne die geringsten Schwierigkeiten, wenn ich eine alkoholische Lösung des Diamins mit etwas überschüssigem Senföl versetzte, eine Stunde im Wasserbade erwärmte und den Alkohol verdunsten liess. Der Harnstoff schied sich in kleinen Warzen ab, die nach dem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als feine seideglänzende Nadeln gewonnen wurden.

	Berechnet	Gefunden
S	17.98	18.10 pCt.

Erhitzt man die Substanz, so bildet sich von ungefähr 170° an eine Flüssigkeit vom Geruch des Diallylthioharnstoffes, und zugleich wird die feste Masse lockerer; um einer vollständigen Zerlegung sicher zu sein, wurde die Temperatur kurze Zeit bei 200° constant gehalten und sodann der Rückstand, der in einem hellgrauen Pulver bestand, wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Die Substanz enthielt Schwefel, löste sich in kaustischen Alkalien, schwärzte alkalische Bleilösung nicht, war im Schwefelsäurebade nicht zum Schmelzen zu bringen und schmolz nur bei starkem Erhitzen über freier Flamme, kurz sie zeigte ein Verhalten, welches dem früher beschriebenen des Phenylthioharnstoffes und der Toluylthioharnstoffe so ähnlich war, dass eine Analyse überflüssig erschien und die Verbindung als Naphtylenthioharnstoff angesehen werden musste.



Mit Phenylsenföl addirt sich das Diamin nicht weniger leicht. Kocht man beide Substanzen in alkoholischer Lösung, so fällt bald ein körnig-krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag aus; wird derselbe auf 180°—200° erhitzt, so resultirt ein Sublimat, welches alle Eigenschaften des Diphenylthioharnstoffes besitzt, während der Rückstand sich genau wie das feste Spaltungsproduct des Diallylnaphtylendithioharnstoffes verhält. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der aus Phenylsenföl und dem Diamin entstandene Diphenylnaphtylendithioharnstoff folgende Zersetzung erlitten hat:



In beiden Fällen vollzieht sich die Addition der Senföle so leicht, dass es mir beinahe unmöglich erscheint, die Thioharnstoffe zu übersehen; wie dieses Hrn. Lawson dennoch passiren konnte, fühlt sich derselbe vielleicht veranlasst, mitzuthellen.

**173. Eug. Lellmann und A. Remy: Zur Sandmeyer'schen Reaction.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 29. März.)

Die Aufklärung der eleganten, von Sandmeyer angegebenen Diazoreactionen bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen ist bis jetzt noch keine vollständige, da gerade über die für die Ausbeute so vortheilhafte Wirkungsweise dieser Salze bisher nur Vermuthungen existirten. Sandmeyer nahm die Bildung von Doppelverbindung zwischen Kupferchlorür und dem Diazochlorid an, ohne dass ihm bei der grossen Zersetzlichkeit dieser Körper eine Isolirung gelungen wäre. Das Studium einiger Naphtalinderivate erweckte in uns den Wunsch, die genannten Reactionen auch in dieser Reihe zu versuchen, da hier eine grössere Beständigkeit der Kupferverbindung nicht unwahrscheinlich war. Es gelang in der That, eine Doppelverbindung zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen.

Wir stellten zuvörderst Kupferbromür durch Erhitzen von Kupfersulfat, Bromkalium, Kupferspähen und Wasser bis zur Entfärbung dar und lösten das nach dem Erkalten ausgeschiedene Bromür in Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) auf. Ferner bereiteten wir in folgender Weise eine Lösung von  $\beta$ -Naphtalindiazobromid: 14.3 g  $\beta$ -Naphtylamin wurden mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure verrieben, die Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gekühlt, sodann eine Lösung von 7.3 g Natriumnitrit in 40 g Wasser langsam unter stetem Umrühren hinzugegeben und die Flüssigkeit zur Klärung filtrirt. Giesst man nun diese Lösung in diejenige des Kupferbromürs langsam ein, so bildet sich sofort ein feuerrother Niederschlag, den man absaugt und auf einem Thonteller im Vacuum trocknet. Verfäht man umgekehrt, indem man die Bromürlösung zu der Lösung des Diazobromids fügt, so resultirt ein schwarzer Niederschlag, der fortwährend Stickstoff entwickelt und offenbar in beständiger Zersetzung begriffen ist. Der rothen Kupferverbindung kommt die Formel  $C_{10}H_7NNBr$ .  $Cu_2Br_2$  zu, wie folgende Analyse ergibt:

	Berechnet	Gefunden
Cu	24.28	24.31 pCt.