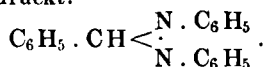


schwache Trübung eintritt, worauf beim Erkalten das Benzhydrazoïn in schönen, bräunlichgelben, glänzenden Blättchen — bei langsamer Ausscheidung, sowie beim Krystallisiren aus dem überschmolzenen Zustande in langen Nadeln — vom Schmelzpunkt 55° auskrystallisirt.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{16}N_2$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.90	83.7 pCt.
H	5.89	6.0 »
N	10.29	10.4 »

Das Benzhydrazoïn entsteht demnach durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrazobenzol mit 1 Molekül Benzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser; seine Constitution wird ohne Zweifel durch folgende Formel ausgedrückt:



Von den übrigen bisher dargestellten Hydrazoïnen erwähnen wir: Orthonitrobenzhydrazoïn — prachtvolle, gelbrothe Tafeln, bei 66° schmelzend.

Metamethylbenzhydrazoïn — rothgelbe Nadeln, die ziemlich lange überschmolzen bleiben; Schmp. 64°.

Orthooxybenzhydrazoïn — gelbbraune Täfelchen, Schmp. 58°.

Orthonitrozimmthydrazoïn — hellgelbe, bei 69° schmelzende Krystalle.

Furfurhydrazoïn — prachtvolle Nadeln, bei 59° schmelzend.

Mit der Untersuchung der Chinolinhydrazoïne sind wir beschäftigt.

Das weitere Studium der Hydrazoïne behalten wir uns vor.

470. Chr. Ris: Ueber das Thio- β -dinaphtylamin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 9. August.)

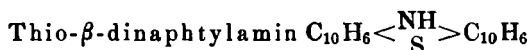
Zahlreiche organische Substanzen entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel bekanntlich Schwefelwasserstoff und gehen in geschwefelte Körper über.

Derart z. B. sind schon vor längerer Zeit ein Thioanilin und Thioparatoluidin¹⁾ dargestellt worden. Besonders glatt verläuft aber

¹⁾ Merz und Weith, Diese Berichte IV, 384.

die Schwefelung am Diphenylamin zum sehr wohl characterisirten Thiodiphenylamin¹⁾).

Ganz ähnlich wirkt nun der Schwefel auch auf das β -Dinaphtylamin²⁾ ein. — Behufs der Darstellung von



wurden 10 Theile β -Dinaphtylamin und 2.4 Theile Schwefel (ber. 2.38 Theile) allmählich bis auf 250° erhitzt. Der Schwefel löste sich im geschmolzenen secundären Amin langsam auf, wobei dieses eine intensive gelbgrüne Farbe annahm und sich lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelte. — Nach circa 10 Stunden hörte alle Reaction auf und habe ich das Erhitzen unterbrochen.

Die zu einer grauweissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrte Schmelze wurde in viel warmem Benzol aufgenommen und, behufs Wegnahme von etwa noch intactem Schwefel, anhaltend mit Kupferpulver gekocht. Aus dem Filtrat schossen beim Erkalten nadlige Bildungen an, welche sich durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol leicht vollständig reinigen liessen. Uebrigens war, soweit zu erkennen, schon die erste Krystallisation und sogar die erste Mutterlauge frei von Dinaphtylamin; letztere enthielt in nur geringer Menge dunkle, nicht krystallisirende Substanz, welche nicht näher untersucht wurde.

Wie die Elementaranalyse bewies, war der erwartete Thiokörper entstanden:

	Berechnet		Gefunden	
C ₂₀	240	80.27	80.33	80.02 pCt.
H ₁₃	13	4.35	4.67	5.07 »
N	14	4.68	—	— »
S	32	10.70	—	11.03 »
	299	100.00.		

Das Thiodinaphtylamin krystallisirt sowohl aus warmem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Cumol stets in schwach gelbgrün gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Von kochendem Benzol und namentlich Cumol wird es in bedeutender Menge, doch etwas schwieriger noch als das β -Dinaphtylamin aufgenommen; in Aether und Eisessig ist es verhältnissmässig reichlich löslich.

Der Thiokörper bräunt sich schwach gegen 232° und schmilzt bald darauf bei 236°. Hoch erhitzt entwickelt er, noch bevor er ins

¹⁾ Bernthsen, Diese Berichte XVI, 2397.

²⁾ Bezüglich früherer Mittheilungen über Derivate des β -Dinaphtylamins siehe Ris und Weber, Diese Berichte XVII, 197; Ris ibidem XVII, 2029; XIX, 2016.

Kochen geräth, lebhaft Schwefelwasserstoff und verkohlt dann vollständig.

Von verdünnten Säuren wird das Thiodinaphtylamin nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter violetter Farbe auf; letztere schlägt durch Spuren von Salpetersäure in eine tiefblaue um, welche Wasserbadtemperatur unabgeändert erträgt. Beim Eingiessen in Wasser färbt sich die blaue Lösung schmutzgröth, scheidet nach einigem Stehen röthlichgraue Flocken ab und wird schliesslich farblos.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Thiodinaphtylamin zum Pikrat, $C_{20}H_{13}NS \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Werden die beiden obigen Körper in heisser benzolischer Lösung zu gleichen Molekülen vermisch, so schiessen beim Erkalten ausser dunkeln Blättchen auch gelbe Nadeln an.

Dagegen entsteht bei Anwendung der doppelten Säuremenge ein homogener Brei aus dunkeln, fast schwarzen und glänzenden Krystallblättchen.

Der Pikrinsäuregehalt der mit Benzol gewaschenen, dann bei 100° getrockneten Krystalle stimmte auf die Eingangs angeführte Formel:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	60.50	60.68 pCt.

Das Pikrat fängt bei etwa 256° zu schmelzen an und zersetzt sich fast im gleichen Augenblick unter lebhafter Gasentwicklung. In Alkohol, Aether, Benzol und Cumol ist es auch in der Wärme beinahe unlöslich.

Auf Anregung von Hrn. Prof. V. Merz versuchte ich das Thio-β-dinaphtylamin durch Entschweflung mit Kupfer in ein



überzuführen.

Das innige Gemenge von 1 Theil der Thioverbindung mit 2 Theilen unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühtem Kupferpulver wurde in einer Retorte, unter Durchleiten von Kohlendioxyd, langsam erhitzt. Sobald das Thio-β-dinaphtylamin schmolz, stellte sich auch schon Schwärzung des Kupfers ein. Schliesslich, bei hoher Temperatur, destillirte ein gelbrothes Oel über, welches in der Vorlage zu einer glasartigen, spröden, schwach gelbrothen Masse erstarrte; in der Retorte hinterblieb eine ziemliche Menge Kohle.

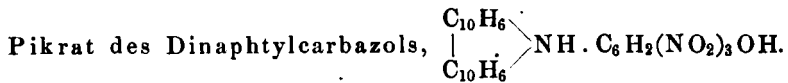
Das Destillationsproduct, ungefähr 50 pCt. vom Gewicht der Thioverbindung ausmachend, löste sich leicht in heissem Benzol und schoss daraus in schwach gelblichen Nadeln an, welche durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol rein erhalten wurden.

Nach Erwartung stimmte die Elementaranalyse auf ein Dinaphthylcarbazol oder also Dinaphthylimid, $(C_{10}H_6)_2NH$.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	89.89	89.51 pCt.
H_{13}	13	4.87	5.23 »
N	14	5.24	— »
	267	100.00.	

Das β -Dinaphthylcarbazol bildet nahezu farblose Nadeln bis Prismen, schmilzt bei 170° , löst sich nur schwer in Weingeist, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Aether und sehr leicht in warmem Benzol, aber so gut wie nicht in Petroläther. Alle Lösungen dieses Körpers und mehr wie andere die alkoholische zeigen intensiv blauviolette Fluorescenz.

Verdünnte Säuren nehmen das Carbazol nicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nahezu farblos gelöst. Zugesezte Salpetersäurespuren bewirken Braunfärbung.

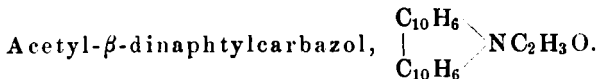


Vermischt man das Carbazol mit Pikrinsäure zu gleichen Molekülen in heisser Benzollösung, so bildet sich eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche rasch zu Büscheln vereinigte, derbe, nahezu schwarze Krystallnadeln ausscheidet.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	46.17	46.87 pCt.
Dinaphthylcarbazol	53.83	53.66 »

Das Pikrat schmilzt einheitlich bei 221° . In Alkohol, Aether und auch in Benzol ist es nahezu unlöslich. Durch Wasser wird es leicht zersetzt.

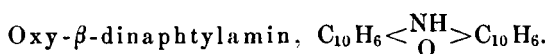


Dinaphthylcarbazol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas anhydrischem Natriumacetat längere Zeit unter Rückfluss erhitzt und dann die ursprünglich farblose, nun bräunlich gefärbte Lösung in überschüssige Sodalösung eingetragen, wobei sich eine grünliche, feste, spröde Masse ausschied. Diese ist aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle um- und reinkrystallisirt worden.

Die Analyse stimmte auf monoacetylirtes Dinaphthylcarbazol.

	Berechnet		Gefunden	
C ₂₂	264	85.44	84.84	85.47 pCt.
H ₁₅	15	4.85	4.89	4.96 »
N	14	4.53	—	— »
O	16	5.18	—	— »
	309	100.00.		

Das Acetyl- β -dinaphtylcarbazol krystallisirt aus warmem Benzol in langen, zu Büscheln gruppirten, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt 143°. In Aether und Alkohol ist es ziemlich schwer, in warmem Benzol leicht löslich.



Anlässlich der beabsichtigten Darstellung von Dinaphtylcarbazol wurde einmal aus Versehen nicht völlig blankes, sondern oberflächlich oxydirtes Kupfer benutzt. Der im Uebrigen ganz gleich wie früher ausgeführte Versuch ergab eine vom Dinaphtylcarbazol verschiedene Substanz.

Diese lässt sich nach mehrfacher Erfahrung zweckmässig wie folgt darstellen:

Thio- β -dinaphtylamin wird mit überschüssigem und in Folge oberflächlicher Oxydation schwärzlich aussehendem Kupfer unter Verschluss 2—3 Stunden auf 250—280° erhitzt. Man kocht dann die schwarze, poröse Reaktionsmasse anhaltend mit viel Benzol aus und filtrirt die erhaltene dunkelgrüne Lösung vom Schwefelkupfer und Kupfer ab. Dieselbe scheidet beim Erkalten feine, gelbe Krystallwärzchen aus, welche zuerst etwas unterhalb 300°, aber bei wiederholter Krystallisation, neuerdings aus Benzol, bei 301° schmelzen und diesen Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Das Präparat erwies sich als schwefelfrei.

Aus der dunklen Mutterlauge der ersten Krystallisation lässt sich etwas Dinaphtylcarbazol abscheiden; sie enthielt überdies in nicht unerheblicher Menge harzige, unkrystallinische Substanz, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Versuche, um den vom Dinaphtylcarbazol verschiedenen Körper aus dem Thio- β -dinaphtylamin mit reinem Kupferoxyd, Kupferoxydul, Zinkoxyd oder Quecksilberoxyd darzustellen, blieben erfolglos.

Die Elementaranalyse zeigte übrigens, dass das Thio- β -dinaphtylamin seinen Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht hatte und also in ein Oxy- β -dinaphtylamin¹⁾ übergegangen war.

¹⁾ Ob sich auch andere, dem β -Dinaphtylcarbazol und Oxy- β -dinaphtylamin analoge Körper in gleicher Weise darstellen lassen, soll untersucht werden.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₀	240	84.81	84.73 pCt.
H ₁₃	13	4.59	4.69 »
N	14	4.95	— »
O	16	5.65	— »
	283	100.00.	

Das Oxy- β -dinaphtylamin bildet ein citronengelbes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bereits mitgeteilt wurde und welches bei hoher Temperatur nicht ohne geringe Zersetzung destillirt. In Alkohol, Aether oder Eisessig ist es wenig, auch in kochendem Benzol nur ziemlich spärlich, aber in kochendem Cumol reichlich löslich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Oxykörper unter tief brauner Farbe leicht aufgenommen. Mit Pikrinsäure scheint er keine Verbindung zu bilden.



Acetylchlorid wirkt auf das Oxy- β -dinaphtylamin in der Kälte nicht, auch beim Erhitzen nur langsam ein; um etwas rascher vollzieht sich die Reaction in Gegenwart von Cumol (Lösungsmittel).

Als kein Chlorwasserstoff mehr auftrat, habe ich das Cumol aus der erhaltenen braunen, öligen Flüssigkeit mit Wasser weggekocht; hierauf die rückständige gelbe, feste Substanz mit warmer Sodalösung extrahirt und schliesslich aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisirt.

Ich erhielt so gelbliche, kuglige, strahlige Bildungen vom constanten Schmelzpunkt 235°.

Nach Analysenbefund war die gewünschte Acetylverbindung entstanden.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₂	264	81.23	81.25 pCt.
H ₁₅	15	4.61	4.95 »
N	14	4.31	— »
O ₂	32	9.85	— »
	325	100.00	

Das acetylrte Oxy- β -dinaphtylamin löst sich fast gar nicht in Petroläther und Alkohol, mässig in Aether, ziemlich leicht in kaltem und leicht in warmem Benzol.

Meine Resultate sind in Kürze folgende:

Das β -Dinaphtylamin und Schwefel (berechnete Mengen) liefert bei Temperaturen bis 250°, ausser Schwefelwasserstoff, glatt auch ein

Thio- β -dinaphtylamin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$. Dieser Körper krystallisirt in licht gelbgrünen, büschlig gestellten Nadeln, schmilzt bei 236°, verkohlt beim starken Erhitzen. Löst sich in den üblichen Solventien noch weniger auf als das β -Dinaphtylamin. Seine violette Lösung in Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure intensiv blau.

Pikrat, $C_{20}H_{13}NS \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Glänzende, fast schwarze Krystallblättchen. Beinahe unlöslich. Schmelz- und Zersetzungspunkt circa 256°.

Durch Destillation mit Kupferpulver geht das Thio- β -dinaphtylamin über in ein

β -Dinaphtylcarbazon, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} | \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$. Nahezu farblose Krystallnadeln. Schmelzpunkt 170°. Leicht löslich in warmem Benzol, in anderen Flüssigkeiten weniger löslich. Alle Lösungen fluoresciren intensiv blauviolett.

Pikrat, $(C_{10}H_6)_2NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Derbe, beinahe schwarze Krystallnadeln. Schmelzpunkt 221°. Nahezu unlöslich.

Acetylverbindung, $(C_{10}H_6)_2N \cdot C_2H_3O$. Schwach gelbliche Nadelbüschel. Schmelzpunkt 143°. Durchschnittlich mässig löslich.

Thio- β -dinaphtylamin und oberflächlich oxydirtes Kupfer (bei 280°) geben ein

Oxy- β -dinaphtylamin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$. Citronengelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 301°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löst sich bei Siedhitze mässig in Benzol, reichlicher in Cumol.

Pikrat nicht erhalten.

Acetylverbindung, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ N-C_2H_3O \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$. Kuglige, strahlige Bildungen. Schmelzpunkt 235°. In Benzol und Aether gut löslich.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.