

Einige jetzt schon im Anschluss an die geschilderten Thatsachen sich aufdrängende Bemerkungen über die Constitution der Thioharnstoffe will ich noch zurückhalten, bis ein eingehenderes Studium derselben mir weiteres Material zu ihrer Begründung an die Hand gegeben haben wird. Doch will ich nicht unterlassen, zum Schluss die Erwartung auszusprechen, dass in dieser so oft ventilirten Frage namentlich die Umsetzung zwischen disubstituirten Thiocarbaminchloriden und primären Aminen vielleicht von einiger Bedeutung sein könnte. Bei dieser Umsetzung muss in der That zunächst ein normal constituirter tertiärer Harnstoff entstehen. Da dieselbe schon in der Kälte, d. h. ohne äussere Wärmezufuhr statt hat, so dürfte demnach, wenn ihr Verlauf ein ganz glatter wäre, daraus wohl mit grösserer Sicherheit auf die Constitution des entstehenden Productes, eines unvollkommen substituirten Thioharnstoffs, geschlossen werden, als aus der Umsetzung zwischen Guanidinen und Schwefelkohlenstoff, welche erst bei höherer Temperatur erfolgt und namentlich bei unvollständig substituirten Körpern nicht eben sehr glatt vor sich zu gehen scheint. Nun verläuft aber obige Reaction ebenfalls nicht vollkommen glatt; sie complicirt sich vielmehr, wie bei der Umsetzung zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin näher ausgeführt wurde, durch secundäre Vorgänge, die von sehr erheblicher Wärmeentwicklung begleitet sind. Da aber die letztere durch eben diese Vorgänge kaum eine genügende Erklärung findet, so muss ihre Ursache anderswo gesucht werden, und es ist nicht ausgeschlossen, dass eine moleculare Umlagerung des zunächst entstehenden normalen Thioharnstoffs dabei im Spiel ist. In wie weit meine Erwartung berechtigt ist, bin ich durch fernere Versuche zu erweisen bestrebt.

Neuchâtel. Chem. Laboratorium der Akademie.

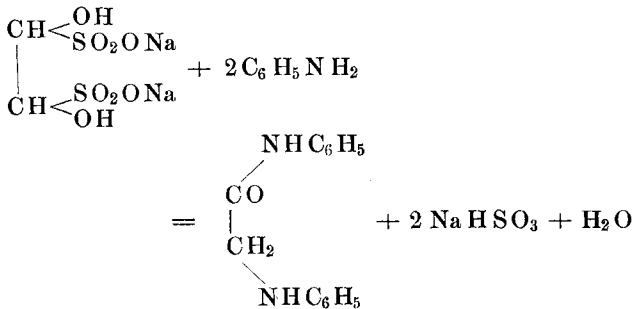
**20. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung der Natriumbisulfid-
verbindung des Glyoxals auf aromatische Monamine.**

(Eingegangen am 10. Januar).

Die Körper, welche beim Zusammentreffen des Glyoxals mit Anilin und ähnlichen aromatischen Basen entstehen, sind bisher wenig untersucht worden. Der einzige Versuch in dieser Richtung wurde meines Wissens von Schiff unternommen. Derselbe erhielt aus Anilin und Glyoxal in alkoholischer Lösung eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_4$, über deren Constitution nichts näheres festgestellt wurde.

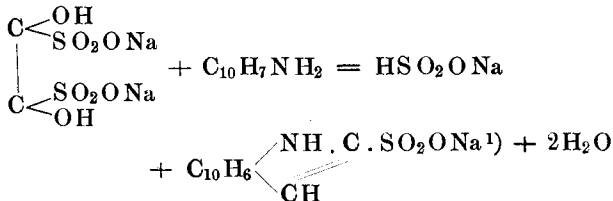
Einfacher verläuft nach meiner Erfahrung die Reaction, wenn man statt des freien Glyoxals dessen gut krystallisirende, beständige Verbindung mit Natriumbisulfit verwendet.

Man erhält beim Erhitzen der Componenten in verdünnt alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



das Anilid der Anilidoessigsäure in quantitativer Ausbeute, indem ähnlich wie bei der Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal oder aromatische Aldehyde, sowie beim Zusammentreffen von einwerthigen Aldehyden mit Orthodiaminen, zwei Aldehydgruppen in eine Alkoholgruppe und eine Carboxylgruppe übergehen, welche dann weiter mit dem Anilin reagiren. Analog dem Anilin verhält sich *p*-Toluidin und wahrscheinlich auch *o*-Toluidin.

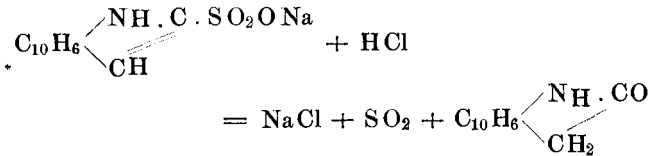
Dagegen verläuft die Reaction zwischen β -Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfit in anderer Weise. Es kommt nämlich nur ein Molekül Glyoxal auf ein Molekül Aminbase zur Einwirkung und zwar werden die beiden Kohlenstoffatome des Doppelaldehyds zusammen mit dem Stickstoffatome und zwei Kohlenstoffatomen des Naphtylamins zur Bildung des fünfgliedrigen Indol- resp. Pyrrolringes verwendet. Die eine der beiden SO_2ONa -Gruppen des Glyoxalbisulfits tritt dabei in Form von saurem schwefligsaurem Natron aus, während die andere an ihrem Kohlenstoffatome haften bleibt. Dies Kohlenstoffatom tritt, wie später genauer nachgewiesen werden soll, in α -Stellung zum Stickstoffatome, so dass also eine α -Sulfosäure des Naphtindols oder Pseudonaphtindols entsteht.



¹⁾ Ebensogut ist die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{SO}_2\text{ONa} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ möglich.

Aehnlich wie die Sulfosäuren des Benzols und Naphtalins beim Schmelzen mit Alkali in Phenole übergehen, geht diese Sulfosäure, während sie gegen Alkalien beständig ist, unter dem Einfluss concentrirter Mireralsäuren in schweflige Säure und Naphtoxindol über.

Die dabei zunächst entstehende Pseudof orm des Naphtoxindols verwandelt sich sehr wahrscheinlich im Momente des Entstehens in die beständigere Atomgruppierung:



Dass der gebildete Körper wirklich ein Oxindol ist, geht daraus hervor, dass es sich durch salpetrige Säure nach dem von Baeyer aufgefundenen Verfahren in eine Isonitroverbindung umwandeln lässt, welche weiterhin durch Reduction und darauf folgende Oxydation in ein Isatin der Naphtalinreihe übergeht.

α -Naphtylamin verhält sich der β -Verbindung ganz analog.

Im Folgenden gebe ich das experimentelle Material.

Anilid der Anilidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Glyoxalnatriumsulfid wird mit der entsprechenden Menge Anilin (2 Moleküle) und verdünntem Alkohol, dessen Concentration so gewählt ist, dass sich beide Körper nahezu in Lösung befinden, 20—30 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten hat sich am Boden des Kolbens eine gelbliche feste Masse abgesetzt, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in farblose oder schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 112—113° verwandelt. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit dem aus Chloressigsäure und Anilin gewonnenen Anilid der Anilidoessigsäure überein, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden; nach früheren Angaben¹⁾ liegt derselbe bei 110—111°.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 74.34	74.49 pCt.
H 6.19	6.55 »
N 12.39	12.36 »

Toluidid der *p*-Toluidoesigsäure,
 $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$.

Dieser Körper entsteht unter denselben Bedingungen wie der vorhergehende, wenn man statt des Anilins zwei Moleküle *p*-Toluidin in

¹⁾ Meyer, diese Berichte VIII, 1156.

Reaction treten lässt. Er bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 135° , welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Eisessig leichter löslich sind. Derselbe ist schon von P. Meyer durch Erhitzen von Chloressigsäure mit *p*-Toluidin erhalten worden.

β -Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfit.
Naphtoxindolsulfosäure.

Erwärmt man gleiche Moleküle von Glyoxalnatriumsulfit und β -Naphtylamin in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so hat sich nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein dicker sandiger Niederschlag gebildet, welcher im Wesentlichen aus dem Natriumsalze der Naphtoxindolsulfosäure besteht. Da sich dasselbe als auch in heissem Wasser nahezu unlöslich erwies, wurde es zur weiteren Reinigung durch Kochen mit Kalilauge in das Kaliumsalz umgewandelt. Dieses letztere ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in schönen weissen Blättchen. Seine Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_8NSO_3K$	Gefunden
K 13.68	13.40 pCt.
S 11.23	11.0 »
C 50.53	50.83 »
H 2.81	3.17 »

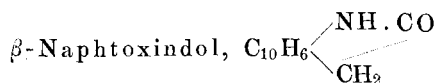
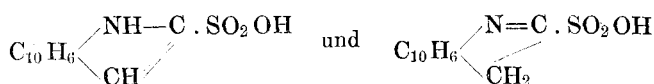
Beim Erhitzen verkohlt das Kaliumsalz, ebenso wie das Natriumsalz unter Abgabe von schwefliger Säure. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kochsalz einen weissen Niederschlag des schwerlöslichen Natronsalzes; durch Chlorbaryum und Silbernitrat werden die betreffenden Salze in schönen weissen Blättchen gefällt; charakteristisch ist ferner das Quecksilberoxydulsalz, ein gelblicher schwerlöslicher Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht beim Erwärmen eine schmutzig grüne Färbung.

Wie schon aus der Darstellungsweise des Kaliumsalzes der Sulfosäure hervorgeht ist dieselbe gegen kochende Alkalien beständig.

Auch durch Essigsäure werden die Salze der Sulfosäure nicht verändert und geben wenig oder gar kein Metall an dieselbe ab. Erwärmt man eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes aber mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure auf $80-90^{\circ}$, so findet alsbald eine heftige Entwicklung von schwefliger Säure statt und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei schwach grüngelbter Nadeln von β -Naphtoxindol.

Dieser leichte Uebergang der schwefelhaltigen Substanz in letzteren Körper macht es äusserst wahrscheinlich, dass sie ebenfalls bereits

den Indolring enthält. Beachtet man ferner, dass das an Stelle der Sulfogruppe getretene Sauerstoffatom des Naphtoxindols sich in α -Stellung zum Stickstoffatom befindet, so muss man der schwefelhaltigen Gruppe ebenfalls die α -Stellung anweisen. Da die Sulfo-Gruppe nach der heute herrschenden Ansicht bereits in der Sulfitverbindung des Glyoxals vermittelt des Schwefels am Kohlenstoffatom sitzt, wird sie auch in der daraus entstehenden Indolsulfosäure direct d. h. mittelst des Schwefelatoms am Kohlenstoff hängen, zumal da ein Aether der schwefligen Säure doch kaum beständig gegen Alkalien sein dürfte. Hierdurch sind die beiden möglichen Formeln für die Naphtoxindolsulfosäure fixirt.



Die Verbindung wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach grünlich gefärbten Nadelchen erhalten. In Wasser ist sie schwer löslich, wird dagegen von Alkohol, Eisessig und Aether ziemlich leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 234° . Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
C	78.68	78.75 pCt.
H	4.92	5.09 »
N	7.65	7.57 »

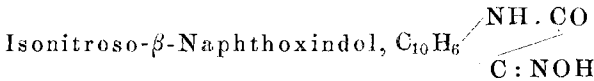
Von Mineralsäuren wird das Naphtoxindol nicht gelöst, auch mit Ammoniak tritt keine Veränderung ein; von starker Kalilauge jedoch wird die Verbindung beim Erwärmen leicht aufgenommen und fällt beim Abkühlen der Lösung unverändert wieder aus. Die heissen alkalischen Lösungen färben sich leicht braun an der Luft, indem offenbar eine Oxydation stattfindet.

Durch concentrirte Schwefelsäure erhält man beim Erwärmen eine blaugrüne Färbung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser verschwindet.¹⁾

In ihrem sonstigen Verhalten gleicht die Verbindung vollständig dem Oxindol der Benzolreihe. So wird sie z. B. beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf $140-150^{\circ}$ in das Baryum-

¹⁾ Ich lasse es dahingestellt, ob diese Färbung durch kleine Mengen eines grünen Farbstoffes verursacht wird, welcher den Nadeln des Naphtoxindols hartnäckig anhaftet.

salz einer starken Säure verwandelt, welche für sich sehr unbeständig ist, da sie beim schwachen Erwärmen ihrer wässerigen Lösung sofort in Naphtoxindol übergeht. Die Analysen des Baryumsalzes stimmen annähernd zu der Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{C} \end{matrix} \text{COO Ba}$, geben jedoch keine scharf stimmenden Zahlen.

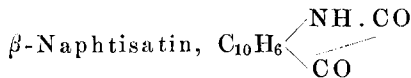


Ebenso beweisend für den Oxindolcharakter der Verbindung ist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Löst man β -Naphtoxindol in Alkohol und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade abwechselnd kleine Mengen von Natriumnitrit und Eisessig hinzu, so erhält man eine gelbrothe Lösung, aus welcher man durch Wasser die gebildete Isonitrosoverbindung ausfällen kann. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildet feine gelbrothe Nadelchen, welche mässig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser sind. Von Alkalien und Ammoniak wird die Verbindung leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als ziegelrother schwerlöslicher Niederschlag aus.

Der Körper schmilzt bei ungefähr 240° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$	Gefunden
C 67.91	67.67 pCt.
H 3.77	4.27 »



Isonitrosonaphtoxindol wird in verdünnt alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Uebersättigt man die reducirt farblose Flüssigkeit mit Ferrichlorid, so scheidet sich alsbald β -Naphthisatin in rothen Kryställchen ab.

Zur Reinigung verwandelt man den Körper am besten in seine Natriumbisulfitverbindung und zerlegt letztere mit Salzsäure. Er bildet feine rothe Nadelchen, welche in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind und bei 248° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{12}H_7NO_2$	Gefunden
N 7.11	6.97 pCt.

In seinen Reactionen verhält sich das β -Naphthisatin im wesentlichen dem gewöhnlichen Isatin analog. So verbindet es sich, wie schon angedeutet, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu einem farb-

losen Körper, welcher durch Säuren wieder zerlegt wird; so löst es sich ferner in kalter alkoholischer Kalilauge mit intensiv violetter Farbe, welche beim Erwärmen in Gelb umschlägt. Nur in einer Beziehung weicht das β -Naphthisatin vom Benzolisatin ab, seine gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird nämlich beim Zusatz von Thiophenbenzol nicht blau, sondern nur etwas mehr braun gefärbt.

Die Phenylhydrazinverbindung des β -Naphthisatins bildet schöne gelbrothe Blättchen. Die beim Zusammenschmelzen mit Toluylendiamin entstehende Azinbase $C_7H_6:N_2:C_{12}H_7N$ erhält man in schwach gelben Nadelchen, welche über 300° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe lösen.

α -Naphthindolsulfosäure.

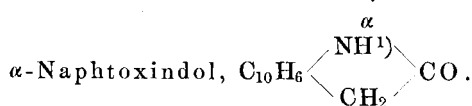
Das Natriumsalz dieser Verbindung entsteht ähnlich wie die entsprechende β -Verbindung durch Erwärmen gleicher Moleküle α -Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfit in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Es zeichnet sich vor der β -Verbindung, welcher es im übrigen vollkommen gleich, durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser aus, so dass man es bequem aus Wasser umkrystallisiren kann. Seine Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_8NSO_3Na$	Gefunden
Na 8.55	8.68 pCt.

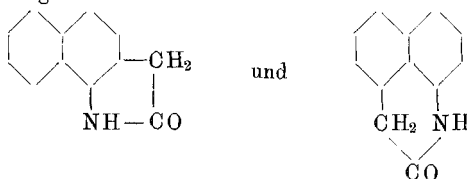
Das vermitteltst Silbernitrat erhaltene Silbersalz bildet weisse Blättchen, welche sich beim Kochen mit Wasser schwärzen und welche die Zusammensetzung $C_{12}H_8NSO_3Ag$ haben.

Berechnet	Gefunden
Ag 30.51	30.69 pCt.

Die Salze der α -Naphthindolsulfosäure schmecken ebenso wie diejenige der β -Säure ziemlich stark süß. Die freie Säure wurde bisher nicht dargestellt; erwärmt man eine wässrige Lösung des Natronsalzes mit starker Salzsäure, so entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure das



1) Es sind, ebenso wie beim Isatin und der Indolsulfosäure der α -Reihe, zwei Isomeren möglich:



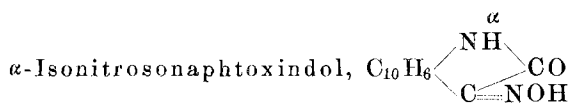
Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Verbindung bildet farblose Nadeln, welche bei 245° schmelzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. der isomeren Verbindung vollkommen gleichen

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für C ₁₂ H ₉ NO		Gefunden	
		I.	II.
C	78.68	79.25	78.18 pCt.
H	4.92	5.26	5.32 »

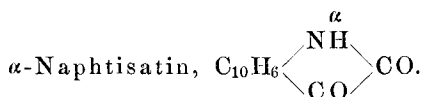
Mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht nach dem Erwärmen ein grünlich schwarzer Niederschlag, mit concentrirter Schwefelsäure eine schwach bräunliche Färbung.

In mässig concentrirter Natronlauge ist das α -Naphtoxindol auch in der Siedehitze unlöslich.



Entsteht durch längeres Erwärmen von Naphtoxindol mit Alkohol und Eisessig unter allmählichem Zusatz von Natriumnitrit.

Es bildet gelbrothe Nadelchen, welche in wässrigen Alkalien leicht löslich sind und durch Säure wieder ausgefällt werden. Beim Erhitzen auf 230° färbt sich die Verbindung schwarz und sintert beim weiteren Erwärmen zusammen, so dass sie bei ca. 260° ganz geschmolzen ist.

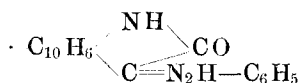


Bei der Reduction der Isonitrosoverbindung mit Alkohol, Zinn und Salzsäure entsteht das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat einer Base, welche wahrscheinlich Amidonaphtoxindol ist. Dieselbe wurde bisher nicht näher untersucht, sondern direct durch Oxydation mit Eisenchlorid in das entsprechende Isatin übergeführt.

Das rohe α -Naphtisatin lässt sich leicht mittelst seiner Natriumbisulfidverbindung reinigen; es bildet rothe Nadelchen, deren Farbe etwas dunkler ist, wie diejenige der β -Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 255°. Gegen alkoholisches Kali verhält es sich wie das β -Naphtisatin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit gelbrother Farbe aufgenommen; mit Thiophenbenzol konnte keine blaue Färbung erhalten werden.

Ber. für C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂		Gefunden
N	7.10	6.80 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt in glänzenden gelbrothen Blättchen, vom Schmelzpunkt 268 — 270°, denen nach der Analyse die Formel



zukommt.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 14.63	14.35 pCt.

Das Azin, welches mit Toluylendiamin entsteht, ist hellgelb, sehr schwer löslich und über 300° schmelzend. Zum Schlusse ist es mir ein Vergnügen, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, deren lebenswürdiges Entgegenkommen das Zustandekommen dieser Arbeit wesentlich bewirkte, meinen wärmsten Dank aussprechen zu dürfen.

Freiburg, im December 1887.

Prof. Baumann's Laboratorium.

21. Richard Meyer: Notiz über Benzol-Azomalonsäure.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In dem eben erschienenen Heft XVIII dieser Berichte findet sich der von den HH. Japp und Klingemann geführte Nachweis, dass ihre Benzol-Azopropionsäure mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure von Emil Fischer und Jourdan identisch sei. Ich darf mir bei dieser Gelegenheit wohl erlauben, darauf hinzuweisen, dass ich schon vor einem halben Jahre aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther die Benzol-Azomalonsäure darstellte, und deren Identität mit dem Phenylhydrazid der Mesoxalsäure constatirte¹⁾. Vielfache Berufsarbeiten haben mich bisher verhindert, den Gegenstand in der wünschenswerthen Weise zu verfolgen; doch bin ich mit seiner Ausarbeitung beschäftigt, und hoffe bald näheres über denselben und einige dabei beobachtete Nebenreactionen berichten zu können. In naher Beziehung zu der Sache steht die Frage nach der Constitution der Tartrazine, welche sich in ihrem Charakter als Farbstoffe den

¹⁾ Sitzungsbericht der Münchener chemischen Gesellschaft vom 1. Juli 1887. [Chemikerzeitung 1887, No. 55.]