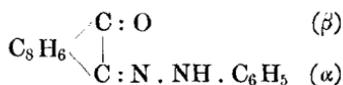


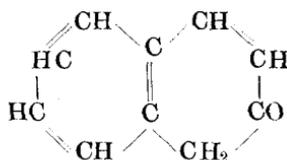
69. P. Jacobson: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzolazo- β -naphтол.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Seit C. Liebermann¹⁾ die Alkaliunlöslichkeit des Benzolazo- β -naphтols beobachtet hat, sind für diese Verbindung eine Reihe von Formeln vorgeschlagen worden, um ihrem anormalen Verhalten gegen Alkalien Rechnung tragen. Besondere Beachtung verdient gegenwärtig wieder eine von Zincke und Bindewald²⁾ entwickelte Anschauung, nach welcher das Benzolazo- β -naphтол als ein Hydrazid des β -Naphтоchinons:



aufzufassen wäre. Die Reaction zwischen Diazobenzolchlorid und β -Naphтол könnte dann in der Weise interpretirt werden, dass zunächst ein Uebergang des β -Naphтols in die secundäre Form:



angenommen wird, in welcher wir eine CH_2 -Gruppe zwischen zwei negativen Gruppen — einerseits der CO -Gruppe, andererseits der Phenylgruppe — also in ähnlicher Stellung wie im Acetessigester finden. Nach den neuesten Mittheilungen von Japp und Klingemann³⁾, Victor Meyer⁴⁾ und Richard Meyer⁵⁾ unterliegt es nun kaum noch einem Zweifel, dass Diazolösungen auch auf Acetessigester und ihm ähnliche Verbindungen unter Bildung von Hydraziden wirken; die Entstehung eines Naphтоchinonhydrazids durch Einwirkung von Diazobenzol auf β -Naphтол würde demnach nichts Befremdendes haben, zumal wenn man berücksichtigt, dass auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf β -Naphтол und auf Acetessigester ganz analog verläuft.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2858.

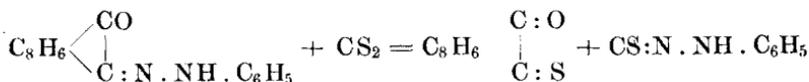
²⁾ Diese Berichte XVII, 3032.

³⁾ Diese Berichte XX, 2942, 3192, 3284. — Sitzungsbericht d. Chemical Soc. vom 15. December 1887 (Chem.-Ztg. 1888. 27).

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 11.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 118.

Von einem Naphtochinonhydrazid konnte man nun erwarten, dass dasselbe durch Schwefelkohlenstoff vielleicht im Sinne der Gleichung:



in Thionaphtochinon und Phenylhydrazinsenöl zerlegt werden würde — ähnlich wie in den Amidinen und Guanidinen der an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Rest = N . R bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff unter Ersatz durch ein Schwefelatom in Form eines Senföls abgespalten wird. Diese Erwägung veranlasste mich bei Gelegenheit einiger die Gewinnung von Thiochinonen bezweckenden Versuche, das Verhalten des Benzolazo- β -naphtols gegen Schwefelkohlenstoff zu prüfen. In der That tritt bei höherer Temperatur eine sehr glatte Umsetzung ein, deren Verlauf indess, wie die folgende nähere Beschreibung der Reaction zeigen wird, der obigen Gleichung keineswegs entspricht.

Benzolazo- β -naphtol wurde mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff 8—12 Stunden auf 250° erhitzt. Die Röhren, welche sich unter geringem Druck und Entweichen von Schwefelwasserstoff öffnen, enthalten dann eine braune Lösung, aus welcher sich farblose prismatische Krystalle abgeschieden haben. Dieser Krystallanschluss ist nicht einheitlich; er enthält eine alkalilösliche und eine alkaliunlösliche Substanz. Er wird in wenig Alkohol gelöst, und nach Zusatz von Natronlauge zu der alkoholischen Lösung die alkaliunlösliche Verbindung durch viel Wasser ausgefällt, während aus dem Filtrat die alkalilösliche Verbindung auf Zusatz einer Mineralsäure ausfällt.

Die von den Krystallen filtrirte Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt, und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht ein Oel über, das sich schon durch seinen Geruch als grösstentheils aus Phenylsenföl bestehend zu erkennen giebt; als solches erwies es sich auch durch seinen Siedepunkt, ferner durch die Fähigkeit, mit Anilin in Sulfocarbanilid, mit Alkohol in Phenylsulfurethan überzugehen. Das so erhaltene Phenylsenföl ist indess nicht ganz rein, es enthält geringe Mengen von Anilin und setzt infolgedessen nach einiger Zeit Krystalle von Sulfocarbanilid ab; es enthält ferner einen krystallisirbaren, schwefelhaltigen Körper, welcher bei etwa 100° schmilzt, aber in so unbedeutender Quantität, dass eine nähere Untersuchung unterbleiben musste.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige harzige Rückstand enthält neben viel Schwefel noch eine beträchtliche Quantität derselben alkaliunlöslichen Verbindung, welche einen Bestandtheil des direct ge-

wonnenen Krystallanschusses (s. oben) bildet. Zur Gewinnung derselben wird er einige Male mit Alkohol ausgekocht; die alkoholischen Lösungen setzen beim Erkalten Schwefel ab; sie werden davon filtrirt und nach Zusatz von etwas Natronlauge die alkaliumlösliche Verbindung durch Wasser ausgefällt. Die Verbindung scheidet sich in der Regel zunächst milchig ab, nach einigem Stehen aber bildet sie einen flockigen Niederschlag, welcher sich gut filtriren lässt.

Die Producte der Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzol-azo- β -Naphtol sind demnach neben Schwefel und Phenylsenföl eine alkalilösliche und eine alkaliumlösliche Verbindung. Die Natur dieser beiden Verbindungen, von denen die Erstere schwefel- und stickstoffhaltig, die Letztere schwefelfrei aber stickstoffhaltig ist, wurde durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche erkannt. An dieser Stelle seien nur noch zur näheren Charakterisirung des Reactionsverlaufes die Mengenverhältnisse mitgetheilt, in denen sich die einzelnen Producte bilden. Man erhält vom angewendeten Benzol-azo-Naphtol etwa 10 pCt. an Phenylsenföl, etwa 10 pCt. an der alkalilöslichen und etwa 70 pCt. an der alkaliumlöslichen Verbindung.

I. Die alkalilösliche Verbindung.

Das nach den obigen Angaben erhaltene Product wird zur weiteren Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Säure ausgefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung so in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt bei 248—249° und ist in Alkohol auch in der Kälte sehr leicht, in heissem Benzol kaum, in heissem Eisessig leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in besonders hübsch ausgebildeten prismatischen Krystallen ab. Die Analysen der Substanz führen zu der Formel: $C_{11}H_7ONS$.

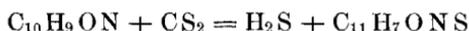
	Berechnet	Gefunden
C	65.67	65.32 pCt.
H	3.48	3.74 »
N	6.98	6.88 »
S	15.94	16.06 »

Für eine die Natur einer schwachen Säure besitzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_7ONS$ konnten bei Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise kaum andere Constitutionsformeln in Betracht kommen, als die beiden folgenden:



Nach Formel I wäre die Verbindung ein Oxynaphtylsenföl, nach Formel II eine als Thiocarbamidonaphtol zu bezeichnende Anhydro-

Verbindung. In beiden Fällen erscheint dieselbe als ein Derivat des Orthoamido- β -Naphthols. Ob eine der obigen Formeln ihre Constitution ausdrückt, liess sich daher zunächst durch den Versuch prüfen, durch Spaltung der Verbindung $C_{11}H_7ONS$ zum Amidonaphtol selbst zu gelangen; andererseits war zu erwarten, dass sich dieselbe Substanz synthetisch aus dem Amidonaphtol durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:



gewinnen lassen würde. Der Verlauf der in dieser Richtung angestellten Versuche entsprach diesen Erwartungen vollkommen.

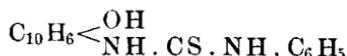
Die Spaltung der Verbindung liess sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf $150-180^\circ$ ausführen. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Schwefelwasserstoff; der Rohrinhalt enthält eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Absatzes, welcher beim Erwärmen unter Zurücklassung einer geringen Quantität einer durch weitergehende Zersetzung entstandenen schwarzen Masse in Lösung geht. Die filtrirte Lösung wurde im Schwefelwasserstoffstrome eingeeugt, und nach dem Erkalten ein Krystallanschluss gewonnen, welcher als salzsaures Amidonaphtol dadurch identificirt wurde, dass durch Oxydation in bekannter Weise daraus β -Naphtochinon erhalten werden konnte.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amido- β -naphthol: Amidonaphtol wurde mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff und etwa dem vierfachen Volum Alkohol 3—4 Stunden auf $130-140^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres findet man das Reactionsproduct in prächtigen langen Nadeln abgeschieden; dasselbe wurde durch mehrmaliges Lösen in Natronlauge und Ausfällung mit Säure, schliesslich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen, dem Krystallhabitus, dem Schmelzpunkt $248-249^\circ$ erwiess es sich als vollkommen identisch mit der aus Benzol-azo- β -Naphthol und Schwefelkohlenstoff gewonnenen Verbindung. Die Identität ergab sich ferner daraus, dass die weiter unten besprochenen Reactionen — mit den auf beiden Wegen gewonnenen Präparaten angestellt — gleichartig verliefen, und aus einer Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	15.94	16.03 pCt.

Durch diese Versuche war die Verbindung $C_{11}H_7ONS$ als ein Derivat des Amidonaphtols charakterisirt, und es handelte sich nun darum, zwischen den beiden oben gegebenen Formeln zu entscheiden. War die Verbindung nach Formel I als ein Senföl aufzufassen, so war

zu erwarten, dass sie ein Molekül Anilin unter Bildung eines Thioharnstoffes:



zu fixiren im Stande sein würde. Eine Verbindung von der Formel II dagegen sollte bei der Einwirkung von Anilin ebenso, wie das von Kalkhoff¹⁾ untersuchte Thiocarbamidophenol, ihre SH-Gruppe unter Austritt von Schwefelwasserstoff gegen die Gruppe NH.C₆H₅ austauschen und in Carbanilamidonaphtol:



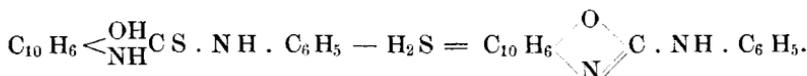
übergehen. Der Versuch entschied in letzterem Sinne.

Beim Kochen der Verbindung mit Anilin entweicht reichlich Schwefelwasserstoff; nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde das überschüssige Anilin durch Salzsäure in Lösung gebracht. Es bleibt ein harziger, allmählich erstarrender Rückstand, aus welchem nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol das Einwirkungsproduct in kleinen, nur wenig gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 167—168° erhalten wird. Die Verbindung ist schwefelfrei und besitzt die der Formel des Carbanilamidonaphtols entsprechende Zusammensetzung.

Ber. für C ₁₇ H ₁₂ ON ₂	Gefunden
N 10.76	10.57 pCt.

Sehr charakteristisch für die schwach basische Verbindung ist ihr Pikrat; vermischt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich dasselbe sofort als ausserordentlich schwer löslicher krystallinischer Niederschlag ab, welcher bei 207—208° schmilzt.

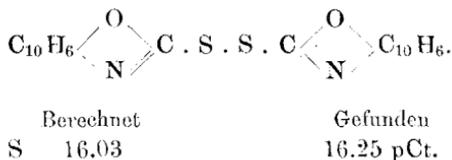
Wenn somit der Verlauf der Einwirkung des Anilins auf die Verbindung C₁₁H₇ONS zu Gunsten der Formel II sprach, so war damit die Formel I immerhin noch nicht ganz ausgeschlossen; denn der nach letzterer als Reactionsproduct zu erwartende Thioharnstoff konnte event. Schwefelwasserstoff verlieren und so gleichfalls in Carbanilamidonaphtol übergehen:



Es war daher erwünscht, die Formel II noch durch einen directen Nachweis der SH-Gruppe stützen zu können; zu diesem

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1826.

Zwecke wurde die Verbindung auf ihre Fähigkeit untersucht, ein Disulfür zu bilden; ein solches entsteht in der That durch die Einwirkung von alkoholischer Jodlösung. Nach dem Vermischen der alkoholischen Lösungen scheidet sich dasselbe in kurzer Zeit als ein aus mikroskopischen, büschelförmig angeordneten Nadelchen bestehender Niederschlag ab. In heissem Alkohol ist das Disulfür fast unlöslich, in heissem Benzol und Eisessig leicht löslich; aus Benzol krystallisirt es in quadratischen Blättchen, aus Eisessig in Nadeln. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Formel: .



In den obigen Versuchen ist gezeigt worden, dass die alkalilösliche Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ONS}$ bei der Spaltung Orthoamido- β -Naphтол liefert, aus letzterem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gewonnen werden kann, bei der Einwirkung von Anilin die Elemente SH gegen die Gruppe NH. C_6H_5 austauscht, endlich die Fähigkeit besitzt, ein Disulfür zu bilden. Alle diese Thatsachen führen dazu, die Verbindung als Thiocarbamidonaphтол



anzusprechen.

II. Die alkaliumlösliche Verbindung.

Die alkaliumlösliche Verbindung — das Hauptproduct der Reaction — besitzt die Natur einer schwachen Base. Zur Reinigung wird dieselbe zunächst in ihr pikrinsaures Salz verwandelt, indem das Rohproduct, wie es nach dem eingangs gegebenen Verfahren resultirt, in kaltem Alkohol gelöst, und die Lösung mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung versetzt wird. Das Pikrat scheidet sich als schwerer krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag ab; durch Digestion mit verdünntem Ammoniak wird die Base daraus regenerirt. Man löst dieselbe darauf in nicht zu wenig Eisessig und versetzt die heisse Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten krystallisirt das essigsäure Salz in glänzenden flachen Nadeln, welche bei $120-130^\circ$ Essigsäure abgeben. Durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man nun die Base in farblosen kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt $167-168^\circ$. Die Analyse der in dieser Weise gereinigten Verbindung führt zur Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

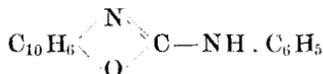
	Berechnet	Gefunden
C	78.45	78.14 pCt.
H	4.62	5.08 »
N	10.76	10.61 »

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Sie löst sich schwer in kochender Salzsäure, beim Erkalten schießen feine glänzende Nadeln an.

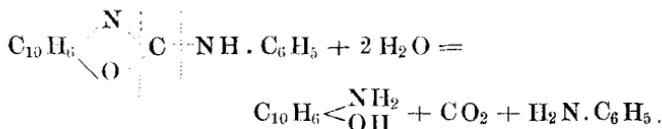
Zur Bestätigung der obigen Formel wurde ferner das pikrinsaure Salz analysirt; dasselbe schmilzt bei 209—210°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{12}N_2O$, $C_6H_3O(NO_2)_3$.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	46.84	47.01 pCt.
Basis . .	53.16	53.34 »

Die Zusammensetzung der alkaliunlöslichen Verbindung ist so nach die gleiche, wie diejenige des im vorigen Abschnitt beschriebenen Einwirkungsproductes von Anilin auf die alkalilösliche Verbindung. Auch die Eigenschaften und das Verhalten der Verbindung entsprechen so genau den am Carbanilamidonaphtol gemachten Beobachtungen, dass eine Bestätigung der Identität kaum noch nöthig erschien. Doch wurde, um die Constitution:

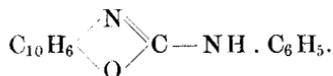


völlig sicher zu stellen, noch die Spaltung der Verbindung mit Salzsäure (durch vierstündiges Erhitzen auf 180—190°) ausgeführt, bei welcher nach der Gleichung:

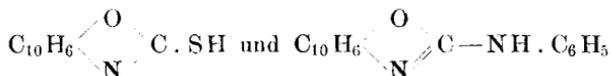


Amidonaphtol, Kohlensäure und Anilin als Spaltungsproducte zu erwarten waren. In der That wurde das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas durch Einleiten in Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Ein Theil des Rohrinhalts wurde alkalisch gemacht und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen reichlich Oeltropfen übergingen, welche in üblicher Weise als Anilin identificirt wurden; ein anderer Theil wurde im Schwefelwasserstoffstrom eingengt, und so ein Krystallanschnitt erhalten, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch β -Naphtochinon (dasselbe wurde noch durch Verwandlung in sein Anilid als solches characterisirt) lieferte und demnach aus salzsaurem Amidonaphtol bestand.

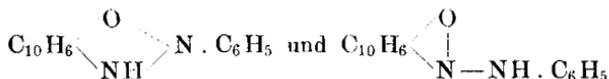
Die bei der Reaction zwischen Benzol-azo- β -Naphtol und Schwefelkohlenstoff entstehende alkaliunlösliche Verbindung, $C_{17}H_{12}N_2O$, ist demnach Carbanilamidonaphtol:



Aus dem Benzol-azo- β -Naphtol sehen wir also durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff neben Phenylsenföf die Verbindungen:



entstehen. Die Deutung dieser Reaction stösst sowohl auf Schwierigkeiten, wenn wir die eingangs besprochene Hydrazidformel, als auch wenn wir die von Liebermann¹⁾ und von Zincke und Lawson²⁾ vorgeschlagenen Formeln:



zu Grunde legen. Dagegen lässt sich der Vorgang leicht interpretiren, wenn wir annehmen, dass das Benzol-azo- β -Naphtol dabei als wahre Azoverbindung:



reagirt. Es soll selbstverständlich diese Formel nicht als eine der Verbindung stets zukommende betrachtet werden, da die Unlöslichkeit in Alkalien ja mit derselben nicht vereinbar ist. Doch wird man ohne Bedenken zugeben können, dass unter Umständen das Benzol-azo- β -Naphtol durch einen Bindungswechsel die Constitution einer normalen Oxyazoverbindung annehmen kann, lässt sich ja auch die neuerdings von Weinberg³⁾ beobachtete Bildung eines Oxyäther auf andere Weise nicht erklären.

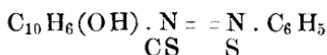
Der Eingriff des Schwefelkohlenstoffs würde dann, ebenso wie bei den Amidinen, an der Stelle erfolgen, an welcher Stickstoffatome

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2863; nach gef. Mittheilung des Hrn. Prof. Liebermann sind in der dort gegebenen Formel die Stickstoffatome infolge eines Druckfehlers doppelt, statt einfach verbunden.

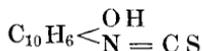
²⁾ Diese Berichte XX, 2903.

³⁾ Diese Berichte XX, 3172. — Freilich bleibt vorläufig noch ein schärferer Nachweis dafür zu erbringen, dass in dem erhaltenen Aether die Aethylgruppe wirklich an Sauerstoff gebunden ist.

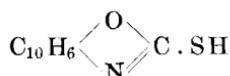
mit anderen Atomen in doppelter Bindung sich befinden, d. h. an Stelle der Azobindung. Im Sinne des Schemas:



tritt ein Zerfall des Moleküls ein, welcher einerseits die Bildung eines Senföls:



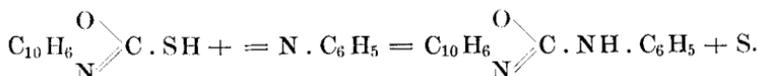
herbeiführt, dessen Umlagerung in Thiocarbamidonaphtol:



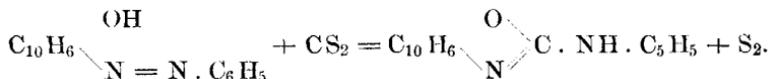
durch einen Bindungswechsel leicht verständlich erscheint. Allein von dem so entstandenen Thiocarbamidonaphtol bleibt nur ein geringer Theil unverändert, und ein entsprechender Theil des andererseits abgespaltenen Restes: = N · C₆H₅ reagirt mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Phenylsenföls:



Zum weitaus grössten Theile tritt das Thiocarbamidonaphtol gleich weiter mit jenem Anilinderest in Reaction und geht dadurch unter Schwefelabscheidung in Carbanilamidonaphtol über:



Betrachtet man den Bildungsprocess der letzteren Verbindung summarisch, so kommt man zu folgender eigenthümlicher Reactionsgleichung:



Aus einem Molekül Schwefelkohlenstoff ist ein Kohlenstoffatom in das Molekül des Benzol-azo-Naphtols eingetreten und hat sich zwischen die beiden vorher mit einander verbundenen Stickstoffatome eingefügt: ein Vorgang, welcher kaum erklärlich erschienen wäre, wenn nicht ein geringer Theil des intermediär gebildeten Thiocarbamidonaphtols der weiteren Veränderung entzogen bliebe und so den Schlüssel zum Verständniss der Reaction lieferte.

Ich gedenke auch das Verhalten anderer Azoverbindungen und Hydrazide gegen Schwefelkohlenstoff zu untersuchen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.