

6 g Ammoniumsulfat wurden mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natrons in 130 ccm Wasser gelöst und 20 g Platinmohr¹⁾ zugesetzt. Die Gasentwicklung begann ohne merkliche Wärmeentwicklung sofort und nach 24 Stunden waren 191 ccm Gas entwickelt. Nach 5 Tagen betrug das Gesamtvolumen = 768 ccm bei 15.5^o und 723 mm Druck. —

Nur am Anfang enthält der entwickelte Stickstoff etwas Stickoxyd beigemengt; der später sich entwickelnde verhält sich in jeder Beziehung wie reiner Stickstoff.

Ich habe vor einiger Zeit²⁾ dargethan, dass der Platinmohr den Stickstoff bei Gegenwart starker Basen zur Reaction mit Wasser veranlassen kann; hier haben wir bei Abwesenheit freier Basen den entgegengesetzten Process vor uns, der Stickstoff wird frei unter Bildung von Wasser, ebenfalls unter dem Einfluss des Platinmohrs. —

491. A. Michaelis und E. Godchaux:

Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf secundäre aromatische Amine.

(Mittheilung aus dem organ. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu Aachen.)
(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung haben wir³⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine die Thioverbindungen derselben neben Sulfosäuren entstehen, woraus hervorgeht, dass sich das genannte Chlorid diesen Aminen gegenüber so verhält, als ob es in Schwefeldichlorid und Sulfurylchlorid zerfiele⁴⁾. Wir haben jetzt die Einwirkung des Thionylchlorides auf secundäre Amine studirt, und es ist uns bei dem Monomethylanilin gelungen, unter bestimmten Bedingungen die Thionylverbindung zu erhalten, die sich leicht zu dem Thiomonomethylanilin reduciren liess.

¹⁾ Der hier verwendete Mohr war nach der von mir beschriebenen Methode dargestellt. Käufliche Producte haben in der Regel eine weit geringere Wirksamkeit. Siehe diese Berichte XXIII, 289.

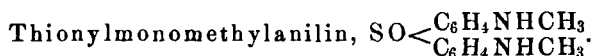
²⁾ Diese Berichte XXIII, 1443.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 553.

⁴⁾ In unserer ersten Mittheilung haben wir vergessen anzugeben, dass das Thiodimethylanilin, sowie das Thiodiäthylanilin von Holzmann (Diese Berichte XX, 1636; XXI, 2056) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin, resp. Diäthylanilin erhalten sind. Diese Bildungsweise bestätigt unsere Ansicht von der Wirkungsweise des Thionylchlorides in willkommenster Weise.

Thionylchlorid und Monomethylanilin.

Bringt man diese beiden Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so scheidet sich zwar sogleich eine reichliche Menge von salzsaurem Monomethylanilin aus, es gelingt jedoch weder im Filtrat noch neben dem ausgeschiedenen salzsauren Salz irgend einen einigermaßen gut charakterisirten Körper zu isoliren. Es verhält sich also das Monomethylanilin ähnlich gegen das Thionylchlorid wie das Anilin, wobei Böttinger¹⁾ nur salzsaures Anilin zu isoliren vermochte. Ganz anders verhalten sich aber Thionylchlorid und Monomethylanilin zu einander bei Gegenwart von Chloraluminium. Es gelang uns so nach verschiedenen Versuchen und unter genauer Einhaltung der nachfolgend beschriebenen Bedingungen die Thionylbase zu erhalten.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise: 10 g (2 Mol.) reines Monomethylanilin werden in 250 ccm Aether gelöst und dann abwechselnd in kleinen Portionen 12—15 g pulverförmiges, sublimirtes Chloraluminium und mit Aether verdünntes Thionylchlorid (1 Mol. resp. 5.5 g) zugefügt. Nothwendig ist es, besonders gegen Ende der Operation, mit Eiswasser gut zu kühlen. Die Einwirkung ist trotz der Verdünnung eine sehr heftige; unter lebhaftem Kochen des Aethers scheidet sich ein grünes Oel ab, das zum Schluss mit dem übrigen Kolbeninhalt ein Ganzes bildet. Nach beendeter Reaction wird die ganze Masse vorsichtig und unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei die gebildeten Substanzen sich fast klar in diesem lösen. Man trennt alsdann von der ätherischen Schicht, filtrirt von einer kleinen Menge abgeschiedenen Harzes und übersättigt mit Natronlauge. Der flockige, bei gut geleiteter Reaction fast farblose Niederschlag wird zuerst mit viel Wasser gewaschen und dann einige Male mit heissem Alkohol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat liefert beim Verdunsten eine Krystallmasse in warzigen Aggregaten, die rein weiss aussehen, wenn die richtigen Bedingungen innegehalten werden, andernfalls bläulich bis dunkelblau gefärbt sind. Zur Reinigung löst man die trockene krystallinische Masse in wenig Chloroform, filtrirt und versetzt vorsichtig mit überschüssigem Ligroin, so dass sich dies über die Chloroformlösung schichtet. Beim Stehen resp. bei der allmählichen Diffusion der beiden Flüssigkeiten scheidet sich dann die Verbindung in weissen sternförmigen Gebilden aus, die nach dem Abfiltriren zweckmässig mit Aether abgewaschen werden,

¹⁾ Diese Berichte XI, 140. In ganz anderer Weise verläuft die Einwirkung des Thionylchlorides auf Anilin in der Hitze, worüber der Eine von uns demnächst berichten wird.

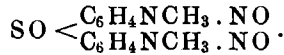
um anhängende Thiobase zu entfernen. Man erhält so etwa 4 g reiner Substanz. Die Analyse ergab:

| | |
|----------------|---|
| 0.2366 g gaben | 22.1 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm Druck. |
| 0.1936 g gaben | 18.5 ccm Stickstoff bei 15° und 745 mm Druck. |
| 0.1993 g gaben | 0.1783 g Baryumsulfat. |
| 0.3341 g gaben | 0.2959 g Baryumsulfat. |
| 0.1999 g gaben | 0.1145 g Wasser und 0.4746 g Kohlensäure. |
| 0.2039 g gaben | 0.1182 g Wasser und 0.4821 g Kohlensäure. |

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 64.62 | 64.74 | 64.48 pCt. |
| H | 6.16 | 6.36 | 6.39 » |
| N | 10.77 | 10.47 | 10.92 » |
| S | 12.30 | 12.30 | 12.17 » |
| O | 6.15 | — | — » |
| | 100.00 | | |

Das Thionylmonomethylanilin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die sehr leicht einen bläulichen Ton annehmen, schmilzt bei 154° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und in Ligroin. Die Salze desselben sind in Wasser sehr leicht löslich und deswegen schwer krystallisiert zu erhalten. Beim Erhitzen erleidet die Base unter Wasseraustritt eine eigenthümliche Veränderung, über welche wir später berichten werden.

Nitroso-Thionylmonomethylanilin,



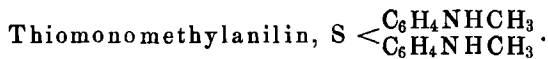
Versetzt man die verdünnte, mit Eis gekühlte Lösung des Thionylmonomethylanilins in überflüssiger Salzsäure mit der berechneten Menge von Natriumnitrit, so fällt die Nitroverbindung sofort als grünes Krystallpulver nieder, das durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein und farblos erhalten wird.

0.1666 g gaben 26.0 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 17.60 | 17.48 pCt. |

Das Nitroso-Thionylmethylanilin bildet farblose Krystallnadeln, die bei 171° schmelzen, und in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Reduction des Thionylmonomethylanilins.



Die Reduction der Thionylverbindung gelingt leicht und vollständig durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung. Es wurde zu diesem Zweck in die warme alkoholische Lösung metallisches

Natrium in kleinen Stücken im Ueberschuss eingetragen, nach erfolgter Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das klare Filtrat gab nun mit Natronlauge einen schmierigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung hinterliess das Thiomethylanilin beim Verdunsten als Oel, das nur langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Viel schneller erhält man die Base krystallisirt, wenn man das Oel in wenig Aether löst, mit viel Ligroin versetzt, bis zum Verschwinden der anfangs eintretenden Trübung erhitzt, filtrirt, und nun langsam verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in langen, gelben, durchsichtigen Nadeln aus, die sich zu Kreuzen und Sternen vereinigen.

0.1739 g Substanz gaben 0.4410 Kohlensäure und 0.1017 Wasser.

0.1420 g Substanz gaben 0.1393 Baryumsulfat.

0.2015 g Substanz gaben 19.7 ccm Stickstoff bei 748 mm und 16°.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|--------------|-------------------|
| C | 68.85 | 69.16 pCt. |
| H | 6.56 | 6.50 » |
| S | 13.11 | 13.48 » |
| N | 11.48 | 11.22 » |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.36 pCt. |

Das Thiomonomethylanilin bildet, wie oben angegeben, gelbe Nadeln, die bei 60° schmelzen, und in Chloroform, Alkohol und auch (im Unterschied gegen die Thionylverbindung) in Aether leicht löslich sind. Die Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, auch das Pikrat, so dass also Pikrinsäure mit Lösungen der Base keinen Niederschlag giebt, wie dies bei den Thioverbindungen der tertiären aromatischen Amine der Fall ist. Wir weisen noch darauf hin, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Monomethylanilin die Thioverbindung dieser Base nicht entsteht, indem sich nach den Versuchen von Möhlau und Krohn¹⁾ so thiazolartige Verbindungen bilden.

Nitroso-Thiomonomethylanilin,



Das Thiomonomethylanilin liefert mit Natriumnitrit ebenso leicht wie die Thionylbase eine Nitrosoverbindung, die genau wie oben angegeben, erhalten wird.

0.1617 g Substanz gaben 26.2 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 18.54 | 18.20 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XXI, 59.

Das Nitroso-Thiomonomethylanilin bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 133° schmelzen, und in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Die Verbindung giebt leicht die Liebermann'sche Reaction.

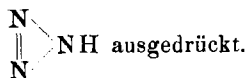
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, im October 1890.

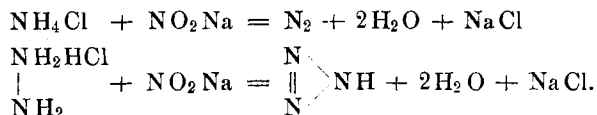
492. Th. Curtius: Ueber Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) N₃H.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Stickstoffwasserstoffsäure, N₃H, welche ein überraschendes Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren bildet, entsteht unter geeigneter Bedingung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamid unter Wasserabspaltung. Ihre Constitution wird durch die Formel



Wie aus Ammoniak und salpetriger Säure sich Stickstoff bildet, sollte aus Hydrazinmonochlorid und Nitriten Azoimid hervorgehen.



Indessen scheint es schwierig zu sein unmittelbar aus Hydrazin und salpetriger Säure Azoimid herzustellen. Dagegen führte das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylglycolsäureester und auf Hippursäureester, Reactionen, über welche, wie über die Einwirkung von Hydrazin auf Ketokörper, demnächst in ausführlichen Abhandlungen berichtet werden wird, zu der Auffindung dieser wohlcharakterisirten und leicht darstellbaren, interessanten Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff.

Hydrazinhydrat und Benzoylglycolsäureester.

Ein Molekül Benzoylglycolsäureester und zwei Moleküle Hydrazin bilden unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser nach der Gleichung:

