

67. Robert Paganini: Ueber die Einwirkung des Phosphor- pentachlorids auf Oxyazokörper.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Um zu bestimmen, ob die in diesen Berichten ¹⁾ beschriebene Reaction der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol als eine für Oxyazokörper charakteristische zu betrachten sei, habe ich in analoger Weise das Verhalten der zunächst liegenden Homologen, der Toluolazophenole, studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

Phosphorpentachlorid und *p*-Toluolazophenol.

Nach zweistündigem Erwärmen gleicher Moleküle *p*-Toluolazophenol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade resultirte eine orangerothe Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung der beiden entstandenen Körper liess sich leicht mittelst siedenden Alkohols ausführen, indem sich darin nur der chlorirte Körper löste. Derselbe wurde aus der Lösung zweckmässig in der Weise isolirt, dass der nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltliche Rückstand vorsichtig der Sublimation unterworfen wurde. Ich erhielt grosse gelbe Blätter, die durch nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol 4—5 cm lange, orange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 149—150° lieferten, deren Chlorgehalt auf das *p*-Toluolazochlorbenzol, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ N:N.C_6H_4Cl \end{array} \right.$, stimmte:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.56	15.40 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, spurenweise in concentrirter Salzsäure, dagegen unlöslich in Alkalien.

Der in Alkohol unlösliche Theil des Reactionsproductes lieferte, aus Aceton umkrystallisirt, schöne lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Analyse bewies, dass das *p*-Toluolazophenylphosphat, $PO(O C_6 H_4 N N C_6 H_4 C H_3)_3$, entstanden war:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{39}H_{33}N_6O_4P$
C	68.19	68.09	68.62 pCt.
H	5.12	5.02	4.85 »
N	12.68	12.73	12.35 »
P	4.76	4.65	4.56 »

Der Ester ist leicht löslich in siedendem Benzol, Eisessig und Aceton, nahezu unlöslich in Alkohol, und wird von wässrigen Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3550.

gar nicht angegriffen. Alkoholisches Kali bewirkt beim Erwärmen die glatte Verseifung zu *p*-Toluolazophenol und Kaliumphosphat.

Darstellung des *o*-Toluolazophenols und dessen Reaction mit Phosphorpentachlorid.

o Toluolazophenol ist bis jetzt nicht dargestellt worden, vielleicht erklärlich durch die Schwierigkeiten, die sich bei der Isolirung desselben entgegenstellten. Die von mir versuchte Darstellung gelang auf folgende Weise:

1 Molekül *o*-Toluidin, von dessen Reinheit man sich durch die Prüfung mittelst ätherischer Oxalsäurelösung überzeugt hatte, wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und unter sorgfältiger Kühlung mit Eis mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit, die nun Diazo-*o*-toluolchlorid enthielt, liess ich ca. $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und goss sie dann in dünnem Strahle in eine ebenfalls gut mit Eis abgekühlte Lösung 1 Moleküls Phenol in überschüssiger Natronlauge, so dass auch am Ende des ganzen Processes die Flüssigkeit alkalisch reagirte.

Alle Versuche, hieraus das *o*-Toluolazophenol mittelst verdünnter Mineralsäure auch unter starker Abkühlung auszufällen, misslangen, indem der anfänglich hellgelb sich ausscheidende Oxyazokörper beim vollständigen Ansäuern sich zusammenballte und als dicke harzige Masse am Boden des Gefässes festsetzte. Wird dagegen in die stark verdünnte Lösung unter fortwährender Eiskühlung Kohlensäure im langsamen Strome eingeleitet, so scheidet sich das *o*-Toluolazophenol in kleinen goldglänzenden Blättchen ab, verunreinigt jedoch durch einen gleichzeitig entstehenden dunkelbraunen Niederschlag, der durch die Schwerlöslichkeit in verdünntem Ammoniak von dem andern sich unterschied. Die letztere Substanz, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, lieferte braunrothe dünne feine Nadeln, die sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen klar lösen. Die braunrothe Farbe, sowie das Auftreten bei der Diazotirung von *o*-Toluidin und Combination mit Phenol deutet auf die Entstehung von Phenoldisazo-*o*-toluol, $\text{OHC}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix}$, entsprechend der von Peter Griess¹⁾ beobachteten Synthese von Phenoldisazobenzol bei der Einwirkung von Oxyazobenzolkalium auf Diazobenzolnitrat.

Die Verbrennungen bestätigten die oben ausgesprochene Vermuthung:

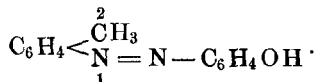
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$
C	72.43	72.72 pCt.
H	5.86	5.45 »
N	17.00	16.97 »

¹⁾ Diese Berichte IX, 627.

Der Disazokörper schmilzt bei 116—117° unter Zersetzung; er ist äusserst leicht löslich in Benzol, sehr schwer in kaltem, in ziemlicher Menge aber in heissem Alkohol. Durch verdünnte Kalilauge wird er leicht, schwer durch Ammoniak in Lösung gebracht. Kohlensaure Alkalien sind ohne Einwirkung.

Die ammoniakalische Lösung des *o*-Toluolazophenols wird, um allfällig noch gelöste harzige Verunreinigungen zu entfernen, in der Wärme mittelst Thierkohle gereinigt und nach dem Versetzen mit viel Eis der Azokörper durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und abgepresst. Das Trocknen muss über concentrirter Schwefelsäure geschehen, da die Kryställchen im Trockenschrank bei 100° zu einem braunrothen Oel zusammengeschmolzen waren.

Krystallisationsversuche, die mit diesem Product mittelst Alkohol, Aether und Chloroform unternommen wurden, misslangen, indem der Körper nur als orangegefärbtes Oel sich ausschied und erst allmählig erstarrte. Prachtvolle Krystalle wurden aber aus der Lösung in Benzol gewonnen, wenn man das letztere aus einer mit einem Uhrglas bedeckten Krystallisirschale langsam verdunsten liess. Nach 2—3 Tagen setzten sich dicke orangegelbe Nadeln ab, die nach der Analyse das erwartete *o*-Toluolazophenol waren:



	Gefunden		Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O
	I.	II.	
C	73.22	—	73.58 pCt.
H	5.88	—	5.66 »
N	13.60	13.24	13.20 »

Der Körper schmilzt bei 101° und kennzeichnet sich als Oxyazokörper durch einen schwach violetten Oberflächenglanz. Er löst sich äusserst leicht in Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform, scheidet sich aber aus den drei letzteren Lösungsmitteln nur als Oel ab, aus Ligroin ist er in dünnen Blättchen erhältlich, in Wasser ist er ebenfalls etwas löslich.

Die Reaction mit Phosphorpentachlorid verläuft in gleicher Weise, wie ich sie beim *p*-Toluolazophenol beschrieben habe. Die Trennung des *o*-Toluolazochlorbenzols vom Phenylphosphate geschieht zweckmässig durch kalte Extraction mittelst Alkohol, da in der Siedehitze beide Körper darin löslich sind. Nach der Sublimation und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144°, die sich als das gesuchte *o*-Toluolazo-

chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}^1\text{H}_3 \end{matrix} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, erwiesen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.56	15.40 pCt.

Das in Alkohol schwer lösliche Reactionsproduct von der Einwirkung des Phosphorchlorides auf *o*-Toluolazophenol wurde von dem anhängenden *o*-Toluolazochlorbenzol durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen kalten Alkohols befreit und aus Aceton umkrystallisirt. Man erhält hierbei das *o*-Toluolazophenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, entweder in Form von einzelnen langen orangerothen Nadeln oder in solchen, die zu einer prachtvollen Rosette sich vereinigen. Die Analyse bestätigt die aufgestellte Formel:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}$
C	68.22	68.82 pCt.
H	5.09	4.85 »
N	12.66	12.35 »
P	4.93	4.56 »

Der Körper schmilzt bei 116° , löst sich leicht in Aceton und Benzol, ist ziemlich löslich in heissem Alkohol; unlöslich in wässrigen Alkalien. Auch hier bewirkt alkoholisches Kali eine glatte Spaltung in die beiden Componenten.

Darstellung des *m*-Toluolazophenols und dessen Reaction mit Phosphorpentachlorid.

Die Gewinnung des *m*-Toluolazophenols gelingt äusserst glatt und mit guter Ausbeute bei der Combination von Diazo-*m*-toluolchlorid mit Phenol in alkalischer Lösung. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product war in schönen gelben würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 141° und ausgeprägtem blavioletten Oberflächenglanz erhältlich. Aus Benzol scheiden sie sich in Form von warzenförmigen derben Häufchen ab. Die Verbrennung stimmt auf das *m*-Toluolazo-

phenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}^1\text{H}_3 \end{matrix} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$:

	Gefunden	Berechnet
C	73.22	73.58 pCt.
H	5.88	5.66 »
N	13.73	13.20 »

Ein Versuch der Behandlung mit Phosphorpentachlorid gab ein ungünstiges Resultat. Die Reaction verlief anscheinend glatt, bei dem darauf folgenden Wasserzusatz trat aber eine ziemlich reichliche

Verharzung ein und konnte ich aus diesem Product trotz wiederholten Reinigungsversuchen keinen krystallisirten Körper erhalten.

Den restirenden Theil unterwarf ich deshalb noch einer Sublimationsprobe, wobei kleine gelbe Nadelchen an der Wand des Trichters sich festsetzten. Aus Alkohol krystallisirten sie in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Eine qualitative Prüfung zeigte Chlor an, was zum Schlusse berechnigen könnte, dass das *m*-Toluolazochlor-

benzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} - C_6H_4Cl \\ \text{1} \end{matrix}$, vorliege. Eine quantitative Analyse

dieses Körpers, sowie eine Wiederholung der Reaction mit Phosphor-pentachlorid konnte wegen Mangel an Substanz und Zeit nicht mehr ausgeführt werden.

Zürich. Techn. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

68. Ferd. Tiemann: Ueber schwefelhaltige Umwandlungs-producte der Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1890 vom Verfasser.]

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel¹⁾ oder Thionylchlorid²⁾ auf trockenes Ammoniak entsteht der nach der empirischen Formel N_2S_2 zusammengesetzte Schwefelstickstoff; ternäre Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel und Wasserstoff sind meines Wissens bis jetzt nicht bekannt.

Aus den Amidoximen lassen sich ohne Schwierigkeit Substanzen gewinnen, welche Stickstoff gebunden an Schwefel enthalten. Ich habe versucht, daraus ternäre Verbindungen abzuspalten, welche aus Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff bestehen. Diese Versuche haben nicht zu dem angestrebten Ziele geführt, wohl aber eine Anzahl organischer Verbindungen kennen gelehrt, in deren Molekülen ein Rest des dem Hydroxylamin NH_2OH entsprechend zusammengesetzten hypothetischen Hydrosulfamins NH_2SH angenommen werden muss.

¹⁾ Fordas und Gélis Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 71 und LXXX. 258.

²⁾ Michaelis, Zeitschrift für Chemie VI, 640.