

Luft dunkel. Die Verbindung bildet schwach-gelb gefärbte, bei 101° schmelzende Blättchen, welche sich an der Luft nach einiger Zeit zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N_2Br$.

Procente: C 59.81, H 6.54, N 8.72, Br 24.92.

Gef. » » 60.54, 59.78, » 7.92, 7.00, » 8.84, » 25.35.

Die Essigsäurelösung darf man nicht erwärmen, da sonst das bei 167° schmelzende Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin gleichzeitig entsteht¹⁾.

d-Camphersemicarbazon, $C_{10}H_{16} : N.NH.CO.NH_2$,

wird erhalten, indem man 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löst und damit die Auflösung von 15 g *d*-Campher in 20 ccm Eisessig vermischt. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Semicarbazon in weissen Nadeln aus; der Rest wird durch Wasser gefällt. Die Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol leicht reinigen. Sie schmilzt bei 236—238°, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Aceton und wird von heissem Alkohol oder Benzol leichter aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.16, H 9.09, N 20.09.

Gef. » » 63.44, 63.16, 63.18, » 8.84, 10.08, 9.36, » 20.33.

Ich bin Hrn. Felix Joseph, welcher die vorstehenden Versuche ausgeführt hat, dafür zu Dank verpflichtet.

439. A. Michaelis und G. Erdmann: Ueber die Thionylamine der Amidoazoverbindungen und der Naphtylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Michaelis und Schumacher²⁾ haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidoazobenzol in glatter Reaction das entsprechende Thionylamin, $C_6H_5N : N.C_6H_4N : SO$, entsteht. Weitere damals von Hrn. Dr. Schumacher ausgeführte Versuche mit dem von Bamberger und Schieffelin³⁾ durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α -Naphtylamin erhaltenen und als Benzolazo- α -Naphtylamin bezeichneten Farbstoff ergaben jedoch, dass mit diesem keine Thionylverbindung zu erhalten ist. Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir zunächst untersucht, ob andere

¹⁾ Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 28, 1756.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 250.

³⁾ Diese Berichte 22, 1381.

sicher als Amidoazokörper anzusprechende Verbindungen Thionylamine liefern und zu diesem Zwecke die Einwirkung des Thionylchlorids auf Amidoazotoluole untersucht. Die Nomenclatur dieser Verbindungen bereitet einige Schwierigkeiten, wie schon R. Nietzki ¹⁾ hervorhebt und ist in ziemlicher Verwirrung.

Wir bezeichnen im Folgenden diejenigen Azoamidoverbindungen, bei denen die Azogruppe zur Amidogruppe in Parastellung sich befindet als Paraazoamido-, diejenigen in denen diese Gruppen in Orthostellung stehen als Orthoazoamidoverbindungen. Die Stellung des Methyls zur Amido- bzw. Azogruppe soll dagegen durch die Bezeichnung *o*-, *p*- oder *m*-Amidotoluol ausgedrückt werden. Die von Nietzki aus *o*-Toluidin erhaltene und von ihm als *o*-Amido-*o*-azotoluol bezeichnete Verbindung nennen wir also *p*-Azo-*o*-amidotoluol, diejenige aus *p*-Diazotoluol und *o*-Toluidin, von Nietzki Orthoamido-paraazotoluol genannt, *p*-Azo-*o*-*p*-amidotoluol und endlich das von Noeltling und Witt aus Paratoluidin erhaltene Amidoazoparatoluol *o*-Azo-*p*-amidotoluol.

Es ergab sich nun, dass die beiden *p*-Azoamidotoluole leicht beständige Thionylamine bildeten, während das *o*-Azoamidotoluol zwar auch eine solche, jedoch schwieriger lieferte und diese beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht in die von Zincke anfangs als Azimido- ²⁾ später als Pseudoazimidotoluol ³⁾ bezeichnete Verbindung überging. Genauere Untersuchungen des von Bamberger und Schieffelin aus Diazobenzolchlorid und α -Naphthylamin erhaltenen Farbstoffs zeigten ferner, dass in diesem nicht das freie Benzol-*p*-azo- α -naphthylamin, sondern dessen salzsaures Salz vorlag ⁴⁾, das nur unter bestimmten Bedingungen ein Thionylamin lieferte, während dies mit der schon von Griess kurz angeführten freien Base leicht erhalten wurde. Dasselbe war bei dem *p*-Azoamidonaphthalin der Fall, während das Benzol-*o*-azo- β -naphthylamin und das β -Naphthyl-*o*-azo- β -naphthylamin nur Spuren einer Thionylverbindung ergaben, der Hauptmenge nach aber unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel ein Pseudoazimid, $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ \cdot \\ N \end{smallmatrix} > NC_6H_5$ bzw. $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ \cdot \\ N \end{smallmatrix} > NC_{10}H_7$ bildeten.

Die Thatsache, dass aus dem *o*-Azoamidotoluol ein Thionylamin entsteht, ist für die Constitution desselben von Wichtigkeit. Bekanntlich sind für die *o*-Azoamidoverbindungen verschiedene Constitutions-

¹⁾ Diese Berichte 10, 664.

²⁾ Diese Berichte 18, 3142.

³⁾ Zincke und Campbell, Ann. d. Chem. 255, 339.

⁴⁾ Vielleicht ist dies auch die Meinung von Bamberger gewesen und die Formel der Base nur ein Druck- oder Schreibfehler.

formeln aufgestellt worden; Meldola sieht in denselben Verbindungen, welche die Gruppe $\begin{matrix} \cdot \text{NH} \cdot \\ \cdot \text{NH} \cdot \end{matrix}$, Zincke solche, welche das Radical

$\begin{matrix} \cdot \text{NH} \\ \cdot \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N.NH} \end{matrix}$ ¹⁾ enthalten. Für die Zincke'sche Formel $\begin{matrix} \cdot \text{NH} \\ \cdot \end{matrix}$. N . NH .

spricht die leichte Ueberführbarkeit derselben durch Oxydation in Pseudoazimide, gegen dieselbe die Bildung von Diazoverbindungen, welche die Anwesenheit des Radicals NH_2 fordert. Zincke und Lawson ²⁾ suchten allerdings dagegen geltend zu machen, dass solche Diazoverbindungen sich abweichend verhalten und z. B. bei der Reduction ein eigenthümliches Diazohydrür liefern, in denen eine ringförmige Verbindung der Atome $\text{X} < \begin{matrix} \text{N.NH} \\ \cdot \\ \text{N.NY} \end{matrix}$ anzunehmen ist, und auch Goldschmidt und

Rossel geben, gestützt auf das Verhalten des Phenylcyanats zu den *o*-Azoamidoverbindungen der Zincke'schen Formel (in der Chinonform) den Vorzug. Demgegenüber halten jedoch Nietzki und O. Witt an der normalen Constitution dieser Verbindungen als *o*-Azoamidoverbindungen fest und erklären das abweichende Verhalten durch die *o*-Stellung der Amidogruppe zur Azogruppe. Die Bildung der Thionylverbindung spricht ebenfalls für diese Constitution; bei Annahme der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ ist die Entstehung derselben

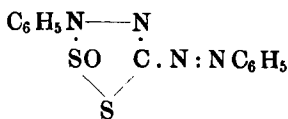
ein normaler Vorgang, während die Formel $\text{C}_7\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \cdot \\ \text{N} \end{matrix} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ eine ringförmige Anordnung der Atome bei der Einwirkung von Thionylchlorid voraussetzen würde unter Bildung einer Verbindung

von der Constitution $\text{C}_7\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{N.SO} \\ \cdot \\ \text{N.N.N} \end{matrix} \text{C}_7\text{H}_7$. Dies ist jedoch durchaus

nicht wahrscheinlich. Eine ähnliche von Goldschmidt und Rossel ³⁾ durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzolazo- β -naphthylamin

erhaltene Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{N.CO} \\ \cdot \\ \text{N.N} \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ war eine gegen Säuren

beständige, basische Substanz und auch ein Thionyl enthaltender (sonst anders constituirter) Ring, der von Freund und Wischewiansky ⁴⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylsulfo-carbazon erhalten wurde:



erwies sich gegen wässriges Alkali ziemlich beständig.

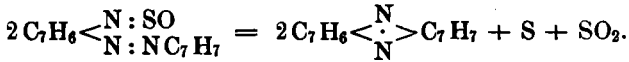
¹⁾ Chinonformel, Goldschmidt und Rossel, diese Berichte 23, 497.

²⁾ Diese Berichte 19, 1452.

³⁾ Diese Berichte 23, 504.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2495.

Die Entstehung des Azimids aus dem Thionylamin erklärt sich leicht. Dasselbe zerfällt unter Abspaltung von Schwefel und Schwefeldioxyd.

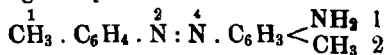


Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Azoamidoverbindungen.

a) Einwirkung auf *p*-Azo-*o*-amidotoluol.

Die Darstellung des *p*-Azo-*o*-amidotoluols



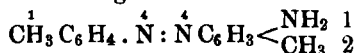
aus *o*-Toluidin geschah nach dem von Nietzki¹⁾ angegebenen Verfahren. Zu unseren Versuchen verwandten wir das salzsaure Salz der Base. 10 g derselben wurden in 30 ccm wasserfreien Benzols suspendirt und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Zuerst und in der Kälte machte sich keine Reaction bemerkbar, beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erfolgte jedoch eine lebhaftere Salzsäureentwicklung, die nach 24 stündigem Kochen nachliess, während zugleich fast nichts Ungelöstes mehr im Kolben zurückblieb. Vom Filtrat wurde das Benzol sowie überschüssige Thionylchlorid abdestillirt und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand auf Thonscherben von anhängenden harzigen Substanzen befreit. Durch wiederholtes Auskochen der so erhaltenen Masse mit niedrig siedendem wasserfreien Petroläther und Verdunsten des Filtrats im Vacuum wurde die Thionylverbindung leicht in reichlicher Menge rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.80, N 15.49.
Gef. » » 11.62, » 15.57.

Das Thionyl-*p*-azo-*o*-amidotoluol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{N} : \text{SO}$ krystallisirt in goldgelben Nadeln, die bei 89° schmelzen und in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Es haucht an feuchter Luft Schwefeldioxyd aus und wird beim Kochen mit Wasser allmählich, mit Säuren schneller und mit Alkalien sofort unter Regenerirung der Base zersetzt. In Alkohol ist die Thionylverbindung zunächst unzersetzt löslich, beim Erwärmen erfolgt jedoch schnell Zersetzung. Alle Lösungen färben die Haut intensiv gelb.

b) Einwirkung auf *p*-Azo-*o*-*p*-amidotoluol.

Die genannte Verbindung von der Constitution



wurde ebenfalls nach den Angaben von R. Nietzki²⁾ erhalten. Wir

¹⁾ Diese Berichte 10, 662.

²⁾ Diese Berichte 10, 664.

bemerken dazu, dass es in Bezug auf die Ausbeute zweckmässig ist, wenn man nach Zusatz von salzsaurem *o*-Toluidin zu dem unter Alkohol sich befindenden Diazoparatoluol und nachdem die Umsetzung eingeleitet ist, das Ganze in Eiswasser stellt. Es erwärmt sich sonst die Mischung unter Stickstoffentwicklung und es bilden sich ziemlich viel harzige Substanzen.

Das Thionylamin wurde in derselben Weise wie beim *p*-Azo-*o*-amidotoluol angegeben unter Anwendung von je 10 g des salzsauren Salzes dargestellt und leicht völlig rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.80, N 15.49.

Gef. » » 11.71, » 15.69.

Das Thionyl-*p*-azo-*o*-*p*-amidotoluol, $C_7H_7N:N C_7H_6N:SO$ krystallisirt aus Benzol in stahlblau schimmernden Nadelchen, aus Petroläther in breiten Nadeln von hellblau-bräunlichem Glanze, die bei 86° schmelzen. Gegen Wasser Säuren und Alkalien verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung.

c) Einwirkung auf Benzol-*p*-azo- α -naphtylamin.

Wie schon oben angegeben wirkt Thionylchlorid auf den durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholische Lösung von α -Naphtylamin erhaltenen und von Bamberger und Schieffelin¹⁾ als Amidoazoverbindung von der Formel $C_6H_5N_2C_{10}H_6NH_2$ bezeichneten Farbstoff direct nicht ein. Als derselbe jedoch etwa 48 Stunden auf $95 - 100^\circ$ erwärmt war, wodurch er seinen violetten Oberflächenschimmer verloren und in ein röthlich-braunes Pulver übergegangen war, reagirte derselbe mit dem genannten Chlorid unter Salzsäureentwicklung. Durch Erhitzen von 10 g des beschriebenen Pulvers mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid entstand nach etwa 12 Stunden eine dunkelrothe Flüssigkeit, die filtrirt und durch Destillation vom Benzol befreit einen beim Erkalten fast fest werdenden Rückstand lieferte, der durch Absaugen auf einer Thonplatte gereinigt wurde. Da derselbe auch von siedendem Petroläther nicht gelöst wurde, nahmen wir ihn mit Benzol auf und versetzten die klare Lösung mit der gleichen Menge Petroläther. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge dunkel-orangerother Nadeln abgeschieden, die von der Mutterlauge befreit, mit Petroläther gewaschen und auf Thonplatten im Exsiccator neben Paraffin getrocknet wurden. Sie ergaben sich als die Thionylverbindung des Benzol-*p*-azo- α -naphtylamins:

Analyse: Ber. Procente: S 10.92, N 14.33.

Gef. » » 10.78, » 14.53.

Das

Thionylbenzol-*p*-azo- α -naphtylamin, $C_6H_4N_2C_{10}H_6N:SO$, schmilzt bei 136° und verhält sich gegen Reagentien wie die übrigen Thionylamidoazoverbindungen. Es musste sich also aus der-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1381.

selben leicht die wahre Amidoazoverbindung durch Zersetzung erhalten lassen. Zu diesem Zweck wurden 5 g der Thionylazoverbindung mit 30 g Alkohol so lange gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entwich und dann zu der dunkelrothen Lösung soviel kochendes Wasser gesetzt, bis Trübung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich schöne rothe Krystalle ab, die der Analyse zufolge die reine Amidoazoverbindung darstellten.

Analyse: Ber. Procente: C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » » 77.76, » 5.44, » 17.02.

Das Benzol-*p*-azo- α -naphthylamin, $C_6H_5N_2C_{10}H_6NH_2$, bildet prachtvoll rothglänzende breite Krystallnadeln, die bei 123° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe, in verdünnten Säuren nur wenig mit rubinrother Farbe. Wir glaubten anfangs dass der von Bamberger und Schieffelin erhaltene Farbstoff mit dieser Verbindung isomer sei, derselbe ergab sich jedoch als das salzsaure Salz der vorliegenden Base.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2HCl \\ N:N C_6H_5 \end{matrix}$

Procente: Cl 12.52.

Gef. » » 12.25.

Das salzsaure Benzol-*p*-azo- α -naphthylamin schmilzt bei 204—206° und ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether und in Benzol gar nicht löslich. Die bläulich-rothen Lösungen werden auf Zusatz von Säuren rein roth, von Alkalien gelb unter Freiwerden der Base. Diese letztere kann durch Behandeln mit Natronlauge leicht in grosser Menge erhalten werden und ergab sich mit der aus der Thionylverbindung abgeschiedenen völlig identisch.

Das freie Benzolazo- α -naphthylamin ist schon früher von Griess¹⁾ kurz angeführt, aber nicht näher beschrieben worden. Derselbe hat auch das Nitrat erhalten, das dem von Bamberger dargestellten Chlorid ganz ähnlich ist und auch ganz entsprechend erhalten wird.

Zur näheren Charakterisirung der Base haben wir noch die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt.

Das

Acetyl-Benzolazo- α -naphthylamin, $C_6H_5N_2C_{10}H_6NH.COCH_3$, bildet sich leicht durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid, Ausziehen des festen Reactionsproductes mit heissem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 14.53.

Gef. » » 14.80.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 60. In Beilstein's Lehrbuch ist die Verbindung erwähnt, in anderen ausführlichen Lehr- und Handbüchern nicht, z. B. nicht in Ladenburg's und in Fehling-Hell's Handwörterbuch der Chemie.

Die Verbindung bildet blaugelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallblättchen, die bei 233° schmelzen und in Alkohol und in Essigsäure leicht, in Benzol schwer und in Wasser nicht löslich sind.

Das Benzoyl-Benzolazo- α -naphthylamin, $C_6H_5N_2 \cdot C_{10}H_7NHCO \cdot C_6H_5$ wurde durch Versetzen der freien Base mit Benzoylchlorid und Behandeln mit heisser verdünnter Natronlauge erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in bräunlich schillernden Nadeln, die bei 201° schmelzen und sich in Alkohol beim Kochen langsam, in Benzol wenig, in Wasser gar nicht lösen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.98.

Durch Thionylchlorid lässt sich die freie Base in derselben Weise, wie oben angegeben, in die beschriebene Thionylverbindung überführen.

d) Einwirkung auf α -Naphthyl-*p*-azo- α -naphthylamin.

Diese Amidoazoverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_7N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ wurde nach den Angaben von Perkin und Church¹⁾ und von Lecco²⁾ dargestellt. Letzterer sagt, dass sich bei der Darstellung leicht Schmierigkeiten bilden und dass sich Genaueres über den Konzentrationsgrad der angewandten Lösungen nicht sagen lasse. Es folgt daher genau der Gang, den wir eingeschlagen haben und bei dem wir fast quantitative Ausbeute erhielten.

35.9 g salzsaures α -Naphthylamin wurden in 2 L Wasser gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 5.6 g Kalihydrat und 7.9 g Natriumnitrit, in 200 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren hinzugesetzt. Sofort fiel ein braunrother Niederschlag aus, der zunächst wohl etwas schmierig war, nach einiger Zeit aber völlig krystallinisch und fest wurde. Nach 2 Stunden wurde er auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und in einer Mischung von 200 g Alkohol und 50 g Aether in der Wärme gelöst. Zu der filtrirten Lösung wurde dann soviel heisses Wasser gesetzt, bis Trübung eintrat und dieselbe langsam erkalten lassen. Die Amidoazoverbindung schied sich dabei in reichlicher Menge in braunrothen Nadeln ab, die nach dem Trocknen den richtigen Schmelzpunkt von 174° zeigten. Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterem Zusatz von Wasser nur noch wenig harzig verunreinigte Substanz aus.

Zur Darstellung der Thionylverbindung wurde die freie Base angewandt. 10 g derselben wurden in 30 ccm trocknen Benzols gelöst und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Der Kolbeninhalt wurde zunächst durch die Bildung des salzsauren Salzes fast fest, nach 20 stündigem Kochen war jedoch unter Salzsäureentwicklung wieder vollständige Lösung eingetreten. Es wurde filtrirt, das Benzol und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 108.

²⁾ Diese Berichte 7, 1292.

überschüssige Thionylchlorid abdestillirt und versucht, den in der Kälte festen Rückstand aus Petroläther umzukrystallisiren. Derselbe nahm jedoch auch bei längerem Kochen nur wenig auf und die Lösung hinterliess beim Verdunsten keine Krystalle. Ein Versuch, aus Benzol allein zu krystallisiren, misslang ebenfalls, da sich beim Verdunsten immer Harze mit abschieden, welche die Krystallbildung verhinderten. Beim Versetzen einer Benzollösung mit Petroläther trat sofort Trübung ein und nach längerem Stehen hatte sich ein braunes Pulver am Boden abgesetzt. Dasselbe wurde abfiltrirt, nochmals in Benzol gelöst und wiederum mit Petroläther gefällt und mit diesem ausgewaschen. Das so erhaltene Product erwies sich nach dem Trocknen als die reine Thionylverbindung.

Analyse: Ber. Procente: N 12.24, S 9.32.

Gef. » » 12.07, » 9.04.

Das Thionyl- α -naphthylazo- α -naphthylamin, $C_{10}H_7.N_3.C_{10}H_6N:SO$ schmilzt bei 156—157° und verhält sich analog den übrigen Thionylverbindungen.

2. Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Azoamidoverbindungen.

a) Einwirkung auf *o*-Azo-*p*-amidotoluol.

Wie schon oben angeführt, konnte die Einwirkung des Thionylchlorides auf das *o*-Azoamidotoluol anders verlaufen wie bei den *p*-Azoamidoverbindungen. Enthielten die *o*-Azoamidokörper wirklich die Amidogruppe, so war vorauszusetzen, dass sich Thionylamine bilden würden, enthielten sie dagegen die Zincke'sche Hydrazimid-

gruppe $\begin{matrix} \cdot NH \\ \cdot N \cdot NH \end{matrix}$, so war es möglich, dass das Thionylchlorid ent-

weder gar nicht oder oxydirend wirkte, indem sich das entsprechende

Pseudoazimid bildete, denn ein Ring von der Formel $\begin{matrix} \cdot N \cdot SO \\ \cdot N \cdot N \end{matrix}$ war

nicht wahrscheinlich, wie es auch der Ansicht Zincke's, dass das

Wasserstoffatom in der $\begin{matrix} \cdot NH \\ \cdot N \end{matrix}$ -Gruppe sich nicht substituiren liesse,

widersprochen haben würde.

Zu unseren Versuchen wandten wir das aus Alkohol umkrystallisirte freie *o*-Azo-*p*-amidotoluol an, wie es nach der Vorschrift von E. Noelting und O. Witt¹⁾ leicht darzustellen ist.

10 g der Base wurden in 30 ccm trocknen Benzols gelöst und nach Zusatz von 5 g Thionylchlorid bis zur vollkommenen Lösung des ausgeschiedenen salzsauren Salzes gekocht. Die Einwirkung verlief genau so, wie bei den *p*-Amidokörpern: unter Salzsäureentwick-

¹⁾ Diese Berichte 17, 78.

lung war sie nach ca. 20 Stunden beendet. Es wurde nun filtrirt und das Benzol vorsichtshalber im Vacuum bei 45—50° abdestillirt. Der Rückstand, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde mit Petroläther ausgekocht und das Filtrat im Vacuum verdunstet. Es hinterblieben so zu Wäzchen angeordnete braunrothe Krystalle, welche die Eigenschaften eines Thionylamins zeigten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.80.

Gef. » » 11.00.

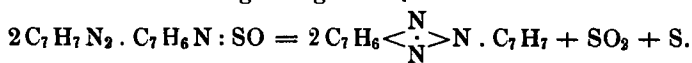
Das Thionyl-*o*-azo-*p*-amidotoluol schmilzt unter Erweichen zwischen 95 und 105° und zersetzt sich leicht mit Alkali oder mit Alkohol unter Bildung von Schwefeldioxyd resp. schwefligsaurem Salz und der *o*-Azoamidoverbindung. Die Zersetzung erfolgt so leicht, auch durch die Luftfeuchtigkeit, dass ein nochmals aus Petroläther umkrystallisirter Theil derselben bei der Analyse nur noch 1.87 pCt. Schwefel enthielt. Durch Erhitzen der Thionylverbindung im Oelbade zerfiel sie glatt unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefel und dem von Zincke erhaltenen Pseudoazimid. Zum Nachweis dieser Reaction wurden 5 g der Thionylverbindung im Destillationskölbchen im Oelbade und bei einem Druck von 30 mm auf 170° erhitzt. Unter fortwährender Entwicklung von Schwefeldioxyd stiegen hierbei beständig Gasbläschen aus der geschmolzenen Masse auf, indem nur wenige Tropfen einer öligen Flüssigkeit übergingen, die den Charakter eines Thionylamins zeigten. Nach beendigter Gasentwicklung hinterblieb ein beim Erkalten sofort erstarrender Rückstand, der die Thionylaminreaction nicht mehr zeigte, jedoch noch Schwefel enthielt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde aus demselben leicht ein in blassgelben Blättchen oder Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der schwefelfrei war und sich als das Zincke'sche Pseudoazimid $C_7H_6 \left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \\ N \end{array} \right\rangle N \cdot C_7H_7$ ergab.

Analyse: Ber. Procente: N 18.83.

Gef. » » 19.08.

Die Verbindung schmolz bei 125—126° und war gegen Säuren und Alkalien völlig indifferent. Sie löste sich in Alkohol und in Benzol, jedoch am leichtesten in Eisessig, aus welchem sie in hellen Krystallen mit grünlichem Reflex erhalten wurde. Beim Erhitzen im Reagensglas schmolz sie erst und destillirte dann unzersetzt in den kälteren Theil des Rohres. Durch Reductionsmittel jeglicher Art, selbst durch Natrium und Alkohol, wurde sie nicht verändert, jedoch konnte sie aus den angewandten Lösungsmitteln rein weiss erhalten werden. Dies ganze Verhalten beweist zur Genüge, dass in der That das Zincke'sche Pseudoazimid vorlag. Sämmtlicher in dem anfänglichen Erhitzungsrückstand enthaltene Schwefel war in die harzigen, beim Umkrystallisiren in Lösung bleibenden Producte übergegangen.

Es ist danach sehr wahrscheinlich, dass der Zerfall des Thionylamins nach der Gleichung erfolgt ist:



Das *o*-Azo-*p*-amidotoluol enthält also eine Amidogruppe wie die *p*-Azoamidverbindungen und bildet wie diese ein Thionylamin, das nur leichter und in anderer Weise zerfällt wie die Thionylamine der *p*-Azoamidkörper.

b) Einwirkung auf Benzol-*o*-azo- β -naphthylamin.

Zu unseren Versuchen benutzten wir die freie, nach dem Verfahren von Bamberger und Schieffelin¹⁾ dargestellte Base $C_6 H_5 N_2 C_{10} H_6 \cdot NH_2$. 10 g derselben lösten wir in 30 ccm Benzol, setzten 5 g Thionylchlorid hinzu und kochten bis zur Lösung des anfänglich sich ausscheidenden salzsauren Salzes. Die Reaction, die nach etwa 20 Stunden beendet war, verlief insofern anders, wie in den früheren analogen Fällen, als sich neben Salzsäure auch viel Schwefeldioxyd bildete. Nach dem Abdestilliren des Benzols vom Filtrat im luftverdünnten Raum bei 45—50° hinterblieb ein beim Stehen krystallinisch erstarrender Rückstand, der die Thionylaminreaction nur schwach zeigte. Durch Ausziehen mit Petroläther wurden fast alle schwefelhaltigen Substanzen entfernt und so eine noch braune Masse erhalten, die fast ganz aus dem Benzolpseudoazimidonaphthalin bestand. Dasselbe wird am besten rein erhalten, indem man die heisse braune alkoholische Lösung mit Zinn und Salzsäure erhitzt, bis sie blassgelb geworden ist und dann filtrirt. Aus der bläulich-grün fluorescirenden Lösung scheiden sich sofort in reichlicher Menge rein weisse Krystallnadelchen aus, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen die reine Pseudoazimidverbindung $C_{10} H_6 \left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \\ N \end{array} \right\rangle C_6 H_5$ darstellen.

Analyse: Ber. Procente: C 78.36, H 4.49, N 17.14.

Gef. » » 78.35, » 4.61, » 17.37.

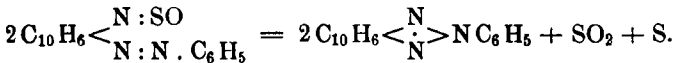
Die Verbindung zeigte den richtigen Schmelzpunkt 107° und erwies sich in allen ihren Eigenschaften mit der von Zincke erhaltenen identisch. Wir fügen hinzu, dass die Verbindung unzersetzt bei 260—265° und 20 mm Druck siedet.

Der oben angeführte petrolätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Lösungsmittels wenig einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Stehen zum Theil fest wurde und noch etwas des Pseudoazimids enthielt, das durch nochmaliges Behandeln mit Petroläther grösstentheils entfernt wurde. Nach Abdestilliren des Aethers

¹⁾ Diese Berichte 22, 1374.

hinterblieb nun eine Flüssigkeit, die deutlich die Thionylaminreaction zeigte, bei der Analyse aber einen viel höheren Schwefelgehalt, nämlich 31.86 pCt. Schwefel ergab, während ein Thionylbenzol-*o*-azo- β -naphtylamin nur 10.92 pCt. Schwefel verlangt. Es lag hier offenbar eine unreine Thionylverbindung vor, die viel freien Schwefel gelöst enthielt.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol-*o*-azo- β -naphtylamin war also die Pseudoazimidoverbindung neben viel Schwefeldioxyd, Schwefel und wenig eines unreinen Thionylamins. Nach dem Verhalten des Thionyl-*o*-azo-*p*-amidotoluols ist wohl anzunehmen, dass auch hier zuerst eine Thionylverbindung entsteht, die aber schon bei der zur Einwirkung des Thionylchlorides nöthigen Temperatur in die Pseudoazimidoverbindung, Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt:



c) Einwirkung auf β -Naphtyl-*o*-azo- β -naphtylamin.

Die Base wurde analog dem bei der α -Verbindung angegebenen Verfahren dargestellt und zur Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorides 10 g derselben mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid bis zur Lösung des ausgeschiedenen Salzes gekocht. Eine vollständige Lösung tritt indessen nicht ein, da das der Hauptsache nach sich bildende Pseudoazimid in Benzol nicht sehr leicht löslich ist, und deshalb zum Theil schon beim Erkalten des Filtrats auskristallisirt. Die beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Masse wurde in heissem Alkohol gelöst, wie bei der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure erhitzt und die hell gewordene, bläulich-grün fluorescirende Flüssigkeit filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Pseudoazimid in reichlicher Menge rein aus:

Analyse: Ber. Procente: C 81.35, H 4.41, N 14.24.
Gef. » » 81.18, » 4.71, » 14.44.

Das früher noch nicht dargestellte Naphtalinpseudoazimidonaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, bildet weisse, bei 186° schmelzende Nadelchen, die in Benzol, Alkohol und Petroläther schwer, in Eisessig leichter löslich sind, und sich sonst ganz analog den übrigen Pseudoazimidokörpern verhalten.

Neben der beschriebenen Verbindung hatte sich noch Schwefeldioxyd und eine viel Schwefel enthaltende harzige Substanz gebildet, so dass also auch hier wie bei dem Benzol-*o*-azo- β -naphtylamin geschlossen werden muss, dass zuerst ein Thionylamin entsteht, das unter Bildung der genannten Substanzen zerfällt.

Im Anschluss an die obigen Untersuchungen haben wir noch die Einwirkung des Thionylchlorides auf die beiden Naphtylendiamine untersucht, welche man durch Reduction des Benzol-*p*-azo- α -naphtylamins und des Benzol-*o*-azo- β -naphtylamins erhält.

Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Naphtylendiamin.

Da die freie Base ziemlich leicht veränderlich ist, so wandten wir zu unseren Versuchen das salzsaure Salz an. Dasselbe wurde aus dem nach Bamberger und Schieffelin¹⁾ erhaltenen Sulfat dargestellt, indem letzteres mit Aether übergossen und soviel alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt wurde, bis sich eine Probe des entstandenen, aus Ammoniumsulfat bestehenden Niederschlages klar in Wasser löste, also alles Naphtylendiaminsulfat zersetzt war. Die Lösung der Base in Aetheralkohol wurde im Exsiccator verdunstet und der Rückstand sofort wieder mit Aether aufgenommen. Durch Einleiten von trockner gasförmiger Salzsäure in diese Lösung schied sich dann das salzsaure Salz als röthlich-weisses Pulver ab. 10 g desselben wurden mit 30 ccm Benzol übergossen und nach Zusatz von 10 g Thionylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach 10stündigem Erhitzen beendet. Man thut gut, wenn man, ebenso wie dies beim *p*-Phenylendiamin²⁾ zweckmässig ist, nicht bis zur vollständigen Lösung des salzsauren Salzes kocht, da sich sonst harzige Nebenproducte bilden, die eine Reinigung der Thionylverbindung unmöglich machen. Das nach der angegebenen Zeit erhaltene Filtrat wird durch Destillation von Benzol und überschüssigem Thionylchlorid befreit, der in der Kälte langsam erstarrende Rückstand auf Thouscherben gestrichen und dann zweimal aus heissem Petroläther umkrystallisirt. Die Analyse ergab dann, dass das reine Thionylamin vorlag:

Analyse: Ber. Proc.: S 26 00.

Gef. » » 25.76.

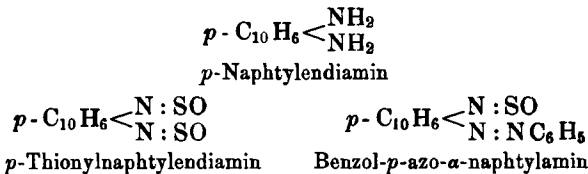
Das *p*-Thionylnaphtylendiamin, $C_{10}H_6(N:SO)_2$, bildet bis zu 1 cm lange, glänzende, hellbräunliche Nadeln, die bei 126° schmelzen und sich ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Petroläther lösen. Die Lösungen sind rothgelb und färben intensiv. Alkohol nimmt die Verbindung zunächst unzersetzt auf; nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort, erfolgt Zersetzung. Wasser färbt sich beim Kocheu mit der Verbindung gelb; eine Zersetzung tritt sehr langsam ein und wird durch Zusatz von Säuren beschleunigt. Durch Alkalien wird sofort die freie Base regenerirt.

Das *p*-Thionylnaphtylendiamin steht insofern zu dem oben beschriebenen Benzol-*p*-azo- α -naphtylamin in naher Beziehung, als beide

¹⁾ Diese Berichte 22, 1374.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 262.

Substitutionsproducte des *p*-Naphtylendiamins sind: bei der ersten Verbindung sind beide Amidogruppen durch Thionyl, bei der zweiten ist eine durch Thionyl, die andere durch den Anilinrest :NC₆H₅ ersetzt:

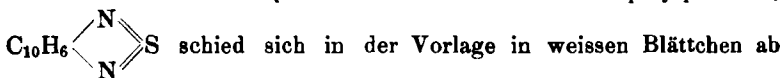


In derselben Beziehung stehen das früher beschriebene *p*-Thionylphenylendiamin und das Thionylamidoazobenzol zu dem Phenylendiamin.

Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Naphtylendiamin.

Analog der Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Phenylendiamin¹⁾ war zu erwarten, dass sich bei vorliegendem Versuch das Naphtylpiazthiol bilden würde, welches schon von Hinsberg²⁾ durch Einwirkung von schwefliger Säure auf *o*-Naphtylendiamin in der Hitze dargestellt war.

Es wurde in diesem Falle die freie Base angewandt, die im trocknen Zustande beständig ist und die ebenfalls nach der Angabe von Bamberger und Schieffelin erhalten war. 10 g derselben wurden mit 30 g Benzol und 11 g Thionylchlorid gekocht, so lange noch Salzsäure und Schwefeldioxyd entwich, alsdann das Benzol abdestillirt und der Rückstand nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Naphtylpiazthiol,



und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in harten weissen Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt 81° erhalten.

Rostock, 11. August 1893.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 262.

²⁾ Diese Berichte 23, 1393.