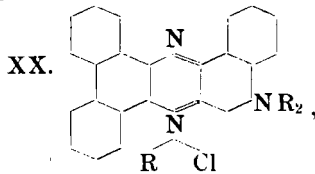


so, denn nach den Angaben der Patentanmeldung 107151¹⁾ entstehen die rosindulinartigen Farbstoffe der Formel XX:



mit grosser Leichtigkeit.

Man kann nun schliesslich die Frage aufwerfen, wieso denn überhaupt Substitution in einem Kern stattfinden kann, der vor Beginn der Reaction gar nicht chinoid gewesen ist, sondern dieses erst durch die Substitution wird. Die Antwort darauf ist nicht leicht. Man darf sich eben nicht vorstellen, dass eine absolute Fixirung der chinoïden Bindungen durch die jeweils begünstigte Molekülhälfte stattfindet, da dann gar keine Ursache zur Substitution des anderen Kerns vorhanden wäre, sondern man muss mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände annehmen, mit einer für jeden einzelnen Fall verschiedenen, aber diesen charakterisirenden Lage des Schwerpunktes. Man kann sich dann die Sache so vorstellen, wie sich Kekulé die Thatsache erklärte, dass es nicht zwei isomere Reihen von Ortho-Derivaten des Benzols giebt, indem er bekanntlich annahm, dass jedes Kohlenstoffatom des Benzolkerns mit jedem seiner beiden Nachbarn alternirend bald doppelt bald einfach in Bindung sei, also zwischen seinen Nachbarn oscillire. Was nach Kekulé dem Benzolkohlenstoff recht ist, könnte möglicherweise den beiden Azin-Stickstoff-Atomen billig sein.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

167. A. Michaelis und K. Petou:

Ueber die Einwirkung von Phenyl- und Toly-Hydroxylamin auf aromatische Thionylamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 19. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

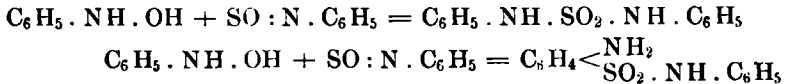
E. Bamberger und E. Hindermann²⁾ fanden, dass durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin Phenylsulfaminsäure und Anilinsulfonsäure entstehen, und E. v. Meyer und W. Bretschneider³⁾ wiesen nach, dass die letztgenannte Säure die Orthoverbindung ist. Es schien uns danach nicht uninteressant zu

¹⁾ Patentanmeldung K 15 407, Kl. 22b. Verfahren zur Darstellung basischer rosindulinartiger Farbstoffe.

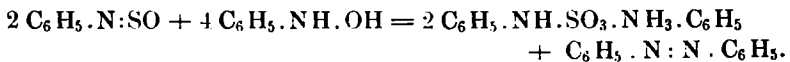
²⁾ Diese Berichte 30, 654.

³⁾ Diese Berichte 30, 654, Anmerkung 1, und W. Bretschneider, Inaugural-Dissertation Rostock (Dresden) 1897.

sein, die Einwirkung der Thionylamine auf Phenylhydroxylamin und dessen Homolge zu untersuchen. Bei analoger Reaction konnte auf diese Weise (unter Anwendung von Thionylanilin) zunächst das Dianilid der Schwefelsäure $\text{SO}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ entstehen, oder durch Umlagerung das Anilid der *o*-Sulfanilsäure:



Der Versuch ergab jedoch, dass die Reaction in ganz anderer Weise verläuft. Es wirken (in Benzollösung) stets 2 Mol. Thionylamin auf 4 Mol. des β -Phenyl- oder β -Tolyl-Hydroxylamins ein, indem 1 Mol. einer Azoverbindung und 2 Mol. des Aminalsalzes einer aromatischen Sulfaminsäure entstehen. Lässt man z. B. Thionylamin auf Phenylhydroxylamin einwirken, so entstehen Azobenzol und phenylsulfaminsaures Anilin:



In ganz derselben Weise findet die Reaction auch bei Anwendung anderer Thionylamine bzw. β -substituierter Hydroxylamine statt. Nur bei Einwirkung von Thionylanilin oder Thionyl-*p*-toluidin auf *o*-Tolylhydroxylamin bildet sich *o*-Azoxytoluol.

Sind die aromatischen Radicale in dem Thionylamin und dem Hydroxylamin verschieden (sie mögen in dem ersteren mit R, im letzteren mit R₁ bezeichnet werden), so sind drei Fälle möglich.

1. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin; dann entsteht eine einfache Azoverbindung, R₁ · N : N · R₁, mit gleichen Radicalen neben 2 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, (R · NH · SO₃ · NH₃ · R₁).

2. Es bildet sich die Azoverbindung durch Wechselwirkung eines Moleküls Hydroxylamin und eines Moleküls Thionylamin; in diesem Fall entsteht ein gemischter Azokörper, R₁ · N : N · R, also mit zwei verschiedenen Radicalen, neben 1 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, R · NH · SO₃ · NH₃ · R₁, und 1 Mol. eines entsprechenden einfachen Salzes, R₁ · NH · SO₃ · NH₃ · R₁¹⁾.

3. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus 2 Mol. Thionylamin; dann entsteht ebenfalls eine einfache Azoverbindung, R · N : N · R, neben 2 Mol. eines einfachen sulfaminsauren Salzes, R₁ · NH · SO₃ · NH₃ · R₁.

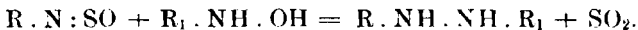
Unsere Untersuchungen ergaben nun, dass (je nach der Natur der Radicale) des ersten beiden Fälle häufig eintreten, der letzte dagegen nur selten; er wurde von uns nur einmal bei der Einwirkung

¹⁾ Diese beiden Salze liessen sich ihrer grossen Aehnlichkeit und leichten Veränderlichkeit wegen nicht von einander trennen.

von *p*-Tolyhydroxylamin auf *m*-Thionyltoluidin beobachtet, wobei nur *m*-Azotoluol gebildet wird.

Die Bildung der Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin erfolgt fast immer dann, wenn sich die verschiedenen Radicale R und R₁ ähnlich sind; so entsteht aus *p*-Tolyhydroxylamin und Thionylanilin nur Azotoluol, aus *o*-Thionyltoluidin und *m*-Tolyhydroxylamin nur *m*-Azotoluol. Doch giebt es hiervon auch Ausnahmen, indem z. B. *p*-Thionyltoluidin und Phenylhydroxylamin die gemischte Azoverbindung C₇H₇.N:N.C₆H₅ geben. Sind die Radicale R und R₁ verschiedener, so entsteht immer eine gemischte Azoverbindung, so z. B. wenn man Xylyl-, Pseudocumyl- oder Naphtyl-Thionylamin auf Phenyl- oder Toly-Hydroxylamin einwirken lässt. Diese gemischten Azoverbindungen sind häufig dunkelrothe, das Glas wenig benetzende Flüssigkeiten, die durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten werden.

Den Vorgang bei dieser merkwürdigen Reaction kann man sich bei der Bildung gemischter Azokörper so denken, dass das substituirte Hydroxylamin und das Thionylamin unter Bildung einer Hydrazoverbindung und Schwefeldioxyd auf einander einwirken:

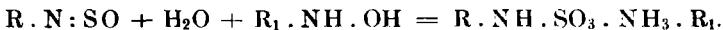


Die Hydrazoverbindung kann dann durch ein zweites Molekül Hydroxylamin zur Azoverbindung oxydirt werden:

$R.NH.NH.R_1 + R_1.NH.OH = R.N:N.R_1 + H_2O + R_1.NH_2$,
und aus einem dritten Mol. Hydroxylamin, 1 Mol. Schwefligsäure und 1 Mol. des Amins R₁.NH₂ 1 Mol. sulfaminsaures Salz entstehen:

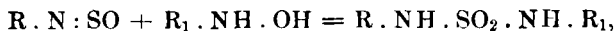


Das gebildete Wasser endlich würde mit 1 Mol. des Thionylamins und dem vierten Mol. des Hydroxylamins das zweite Mol. des sulfaminsauren Salzes bilden:

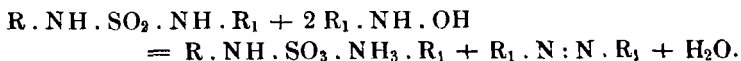


Bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin, so lässt sich der Vorgang in verschiedener Weise auffassen.

Man kann sich zunächst denken, dass entsprechend der oben angeführten Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Hydroxylamin Sulfurylanilid entsteht:



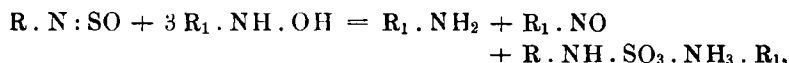
und dieses alsdann durch Einwirkung von 2 Mol. des Hydroxylamins unter Wasseraufnahme das sulfaminsaure Salz bildet, wobei zugleich 1 Mol. einer einfachen Azoverbindung entsteht:



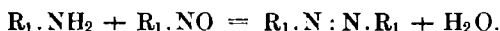
Das Wasser bildet ferner mit 1 Mol. Thionylamin und 1 Mol. Hydroxylamin ein zweites Mol. sulfaminsaures Salz:



Auch in der Weise kann der Vorgang verlaufen, dass zunächst durch Wechselwirkung von 3 Mol. Hydroxylamin mit 1 Mol. des Thionylamins, 1 Mol. Amin, 1 Mol. Nitrosoverbindung und 1 Mol. des sulfaminsauren Salzes entstehen:



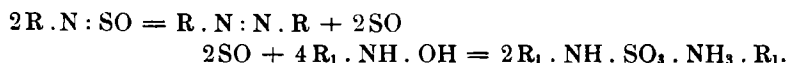
und sich nun durch Wechselwirkung des Amins und der Nitrosoverbindung ein Azokörper bildet:



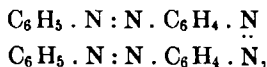
Das Wasser vereinigt sich alsdann mit dem zweiten Molekül des Thionylamins und dem vierten des Hydroxylamins zu sulfaminsaurem Salz:



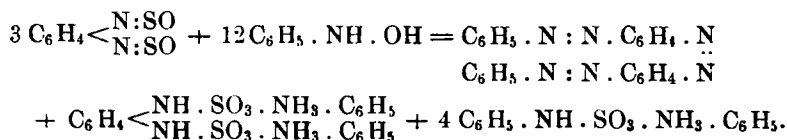
Der dritte und seltenste Fall, dass die Azoverbindung durch Wechselwirkung von 2 Mol. Thionylamin entsteht, lässt sich eigentlich am leichtesten verstehen, wenn man berücksichtigt, dass der Thionylrest SO mit 2 Mol. Hydroxylamin geradeauf sulfaminsaures Salz bildet:



Von besonderem Interesse ist die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf *p*-Thionylphenyldiamin. Es entsteht in diesem Fall eine Trisazoverbindung:



in guter Ausbeute. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



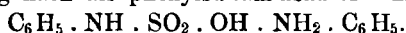
Auch die entsprechende Tolylderivat wurde erhalten. Diese, auf andere Weise wohl sehr schwer herzustellenden Azoverbindungen sind rothe, ziemlich hoch schmelzende, sublimierbare und schön krySTALLISIRBARE Körper.

Experimenteller Theil.

Wir untersuchten die Einwirkung des β -Phenylhydroxylamins und der β -Tolylhydroxylamine auf

1. Thionylanilin.

4 g (2 Moleküle) Phenylhydroxylamin wurden in 100 g trockenem Benzol gelöst und 2.78 g (1 Molekül) Thionylanilin, in der dreifachen Menge Benzol gelöst, langsam hinzugefügt. Augenblicklich trat unter gelinder Erwärmung Gelbfärbung und Trübung der Flüssigkeit ein. Nach einigen Stunden hatte sich am Boden des Kolbens eine Krystallmasse in reichlicher Menge abgeschieden; die darüber stehende Flüssigkeit war klar und intensiv roth gefärbt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether wiederholt gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der so erhaltene Körper bildete kleine krystallinische Blättchen und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als phenylsulfaminsaures Anilin,



Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.53.

Gef. » 53.91, » 5.67, » 10.38.

Ber. S 12.03. Gef. S 12.57, 12.15.

Diese Verbindung ist schon früher von J. Wagner ¹⁾ durch Einwirkung von Anilin auf Anhydropyridinschwefelsäure erhalten worden. Wir können die von Wagner angegebenen Eigenschaften dieses Salzes bestätigen. Es schmilzt bei 192°, ist leicht in Wasser, jedoch unter Zersetzung löslich, ebenfalls löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Da es sich sehr leicht verändert, ist es kaum unzersetzt umzukrystallisiren.

Beim Verdunsten der roth gefärbten Benzollösung hinterblieb ein rother krystallinischer Körper, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Azobenzol erwies.

Ber. N 15.38. Gef. N 15.19.

Die Verbindung schmolz bei 68° und besass alle Eigenschaften des Azobenzols.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Einwirkung von *p*-Tolylhydroxylamin (2 Moleküle) auf Thionylanilin (1 Molekül). Auch hier tritt beim Zusammenbringen der genannten Substanzen in Benzollösung Erwärmung ein, und es scheidet sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag aus, während die darüber stehende Benzollösung roth gefärbt ist. Der Niederschlag ergab sich nach dem Waschen mit trockenem Aether als phenylsulfaminsaures *p*-Toluidin,



Ber. N 10.00, S 11.43.

Gef. » 9.76, » 11.61.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1158.

Das Salz bildet weisse Blättchen, die bei 236° unter Blaufärbung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Anilinsalz verhalten.

Aus dem dunkelroth gefärbten Filtrat schied sich beim Verdunsten des Benzols ein Körper aus, der aus Alkohol in schönen, fast 1 cm langen, orangerothern Nadeln krystallisirte und dessen Schmelzpunkt zwischen 68 und 72° lag. Wiederholte Analysen ergaben, dass der Körper sicher ein Azotoluol, $C_7H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_7$, war.

Ber. N 13.33, C 80.00.

Gef. » 13.65, 13.61, » 79.84.

Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 79.73, » 6.49, 6.44.

Nun schmilzt aber *p*-Azotoluol bei 143° und bildet goldgelbe Nadeln, *o*-Azotoluol bei 55° und krystallisirt in derben dunkelrothen Nadeln und *m*-Azotoluol bei $54-55^{\circ}$ und bildet orange gelbe Nadeln. Keiner dieser Körper stimmte also in seinen Eigenschaften mit dem von uns erhaltenen Azotoluol überein. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gemischte Verbindung etwa *o-p*-Azotoluol, $o-C_7H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_7-p$, vorlag.

Um dies zu entscheiden, reducirten wir die Azoverbindung zu den Aminin und stellten die Natur derselben fest.

Zu diesem Zweck wurden 3 g des von uns erhaltenen Azotoluols in Eisessig gelöst und die Lösung mit Zink und Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der vorher getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein dunkelbraunes Oel vom Aussehen des *o*-Toluidins zurück. Nach längerem Stehen in einer kleinen Glasschale im Exsiccator schieden sich am Rande vereinzelt kleine Blättchen aus, was schon auf Anwesenheit von *p*-Toluidin hindeutet, doch blieb der bei weitem grösste Theil auch nach längerer Zeit flüssig. Um zu ermitteln, ob in dem Oel Anilin enthalten sei, wurde entsprechend der Methode von Rosenstiehl etwas der Base in Aether gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt. Es trat alsdann keine Blaufärbung ein, sodass also Anilin nicht vorhanden war. Zur Bestimmung der vorhandenen Menge von *p*-Toluidin wurde die ätherische Lösung der Base (nach Rosenstiehl¹⁾ mit einer ätherischen Oxalsäurelösung, von der 1 ccm 5 mg Toluidin entsprach, titrirt. 0.4098 g der Base verbrauchten 48 ccm der Oxalsäurelösung, entsprechend 0.2400 g *p*-Toluidin und (aus der Differenz) 0.1698 *o*-Toluidin. Ebenso verbrauchten 0.3154 g Base 37 ccm der ätherischen Oxalsäurelösung, entsprechend

¹⁾ Ann. de Chem. [4] 26, 249; Beilstein, Handbuch, 3. Aufl. 2, 480.

0.1850 g *p*- und 0.1304 g *o*-Toluidin. *p*- und *o*-Toluidin stehen also im Verhältniss von etwa 3:2. Die erhaltenen oxalsauren Toluidine wurden zur Controlle in die entsprechenden Basen übergeführt, wobei auf der einen Seite das feste *p*-Toluidin, auf der anderen das flüssige *o*-Toluidin resultirte. Beide Toluidine wurden dann noch als solche durch die charakteristischen Färbungen, die sie, in Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von etwas Salpetersäure zeigen, identificirt.

Die von uns erhaltene Azoverbindung bestand also aus *p*-Azotoluol und *o*-Azotoluol. Da der Schmelzpunkt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren kaum änderte — er blieb bei 71° stehen —, so ist wohl anzunehmen, dass eine gemischte Azoverbindung, $o\text{-C}_7\text{H}_7\text{.N:N.C}_7\text{H}_7\text{-}p$, vorlag, der vielleicht etwas reine *p*-Verbindung anhaftete. Es war also theilweise Umlagerung des *p*-Tolylrestes in den *o*-Rest eingetreten.

Bringt man das Thionylanilin in derselben Weise in Benzollösung mit *o*-Tolylhydroxylamin zusammen, so bildet sich einerseits phenylsulfaminsaures *o*-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.SO}_2\text{.OH, NH}_2\text{.C}_7\text{H}_7$, und *o*-Azoxytoluol. Das phenylsulfaminsaure Salz schmilzt bei 205° mit blauvioletter Farbe. Es nimmt dieselbe Farbe auch leicht beim Liegen an der Luft und beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen an.

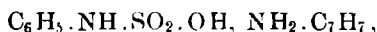
Ber. S 11.43. Gef. 11.38.

Das *o*-Azoxytoluol zeigte den ihm zukommenden Schmp. 59° und krystallisirte in strohgelben Nadeln.

Ber. C 74.33, 6.19, N 12.39.

Gef. » 74.04, 6.49, » 12.27, 12.36.

Durch Umsetzung von 1 Mol. Thionylanilin mit 2 Mol. *m*-Tolylhydroxylamin bildete sich phenylsulfaminsaures *m*-Toluidin,



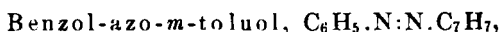
und eine gemischte Azoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_7\text{H}_7$. Das sulfaminsaure Salz bildete ein weisses krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen bei 250° verkohlte, ohne zu schmelzen.

Ber. S 11.43. Gef. S 11.34.

Diesem Salz ist wahrscheinlich das ganz ähnliche tolylsulfaminsaure *m*-Toluidin beigemischt (siehe den theoretischen Theil), dessen Schwefelgehalt = 10.9 pCt. ist. Da sich die sulfaminsauren Salze nicht unverändert umkrystallisiren lassen, ist eine Trennung nicht möglich.

Bei dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine dunkle harzige Masse, die durch kein Lösungsmittel zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Doch gelang es, durch Destillation mit Wasserdampf einen wohlcharakterisirten Körper zu erhalten. Der dunkle Rückstand wurde zu diesem Zwecke mit angesäuertem Wasser übergossen und

Wasserdampf eingeleitet. Es ging alsdann ein in Wasser untersinkendes rothes Oel über, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten der getrockneten Lösung hinterblieb eine dunkelrothe Flüssigkeit, deren Analyse ergab, dass eine gemischte Azoverbindung,



vorlag.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.49.

Diese Azoverbindung benetzt, wie alle analogen Verbindungen, das Glas nur schwer und verflüchtigt sich, vorsichtig im Reagenzglas erhitzt, mit rothem Dampf unverändert; rasch erhitzt, verpufft sie schwach unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist schon früher von P. Jacobson¹⁾ erhalten, nach welchem sie beim Abkühlen erstarrt und bei 18° schmilzt. In der That erstarrte auch unsere Verbindung beim Abkühlen und Reiben und schmolz erst wieder bei der angegebenen Temperatur.

2. Die isomeren Thionyltoluidine.

Phenylhydroxylamin bildet in oben angegebener Weise mit *p*-Thionyltoluidin zusammengebracht ein Gemisch sulfaminsaurer Salze, das bei 223° schmilzt (Schwefelgehalt 11.09 pCt.), und Benzol-azo-*p*-toluol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}_7\text{H}_7\text{-}p$. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten der Benzollösung in Blättchen ab und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.41.

Das so erhaltene Benzol-azo-*p*-toluol bildet glänzende, hell orange-farbene Blättchen, die bei 70—71° schmelzen. G. Schultz²⁾ erhielt früher ein Benzol-azo-*p*-toluol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amido-benzol-azo-*p*-toluol in orangerothen Blättchen vom Schmp. 63°.

p-Tolylhydroxylamin setzt sich mit *p*-Thionyltoluidin glatt zu *p*-tolylsulfaminsaurem *p*-Toluidin und *p*-Azotoluol um. Das sulfaminsaure Salz, $\text{C}_7\text{H}_7.\text{NH}.\text{SO}_2.\text{OH}, \text{NH}_2.\text{C}_7\text{H}_7$ schmilzt bei 210—211°.

Ber. S 10.88. Gef. S 10.88.

Das *p*-Azotoluol krystallisirte aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln, die bei 143° schmolzen.

Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.33.

Gef. » 79.83, » 6.48, » 13.42.

o-Tolylhydroxylamin setzt sich mit dem *p*-Thionyltoluidin zu *p*-tolylsulfaminsaurem *o*-Toluidin und *o*-Azoxytoluol, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{O}$, um. Das sulfaminsaure Salz schmilzt bei 228° unter Blaufärbung.

Ber. S 10.88. Gef. S 11.09.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2548.

²⁾ Diese Berichte 17, 466.

Das *o*-Azoxytoluol wurde aus dem dunklen Rückstand, der beim Verdunsten der Benzollösung hinterblieb, durch Destillation mit Wasserdampf (unter Zusatz von etwas verdünnter Säure) erhalten, mit Aether ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmolz bei 59° und bildete gelbe Nadeln.

Ber. N 12.39. Gef. N 12.35.

m-Tolylhydroxylamin endlich bildete mit *p*-Thionyltoluidin *p*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin und *m*-Azotoluol. Das sulfaminsaure Salz schmolz bei 225–226° (Ber. Procente S 10.88, gef. 10.96). Das *m*-Azotoluol schied sich beim Verdunsten der Benzollösung direct aus und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildete orangegelbe Nadeln vom Schmp. 54–55°.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.24.

Wir haben weiter das Verhalten des *o*-Thionyltoluidins gegen Phenyl- und die Tolyl-Hydroxylamine untersucht. Mit dem erstgenannten Hydroxylamin bildet das *o*-Thionyltoluidin ein Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 238–239°. Schwefelgehalt 11.04 pCt.) und Benzolazo-*o*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_7H_7-o$. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf, wie oben angegeben, gereinigt und bildet eine leicht bewegliche, rubinrothe Flüssigkeit, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.40.

Auch diese Verbindung ist früher von P. Jacobson ¹⁾ und zwar nach dem Verfahren von Sandmeyer durch Condensation von *o*-Toluidin und Nitrobenzol bei Gegenwart von Aetznatron erhalten worden.

Mit *p*-Tolylhydroxylamin bildet das *o*-Thionyltoluidin *o*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin (Schmp. 241°, ber. Procente S 10.88, gef. 10.69) und *p*-Azotoluol vom Schmp. 143°, mit *o*-Tolylhydroxylamin *o*-tolylsulfaminsaures *o*-Toluidin (Schmp. 212, ber. Procente S 10.88, gef. 10.83) und *o*-Azotoluol. Letzteres wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt und bildete derbe rothe Nadeln vom Schmp. 55°.

Gef. N 13.33. Gef. N 13.62.

Durch Einwirkung von 1 Mol. *o*-Thionyltoluidin auf 2 Mol. *m*-Tolylhydroxylamin entsteht ferner *o*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin (Schmp. 208°. Ber. S 10.88. Gef. S 10.66) und *m*-Azotoluol vom Schmp. 54–55°.

Das *m*-Thionyltoluidin giebt mit Phenylhydroxylamin neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze wiederum eine gemischte Azoverbindung,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2543.

das Benzol-azo-*m*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_7H_7-m$. Dasselbe bildet ein klares rubinrothes Oel und ist völlig identisch mit der durch Einwirkung von Thionylanilin auf *m*-Tolylhydroxylamin erhaltenen Azoverbindung.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.18.

Mit *p*-Tolylhydroxylamin giebt das *m*-Thionyltoluidin *p*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin (Schmp. 235—236°. Ber. S 10.88. Gef. S 11.11) und *m*-Azotoluol (Schmp. 54—55°).

Ber. N 13.33. Gef. N 13.41.

Es ist dies der einzige Fall, dass die Azoverbindung allein aus dem Thionylamin entsteht.

Mit *o*-Tolylhydroxylamin entsteht neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 219°) die gemischte Azoverbindung *m*-Toluol-azo-*o*-toluol, $C_7H_7.N:N.C_7H_7$, die durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, ein tief dunkelrothes Oel bildet.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.14.

Diese Azoverbindung ist schon früher (mit denselben Eigenschaften) von G. Schultz¹⁾ durch Einwirkung einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol auf *o*-Toluolazoamido-*m*-toluol, $o-C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH_2-m$ erhalten worden.

Mit *m*-Tolylhydroxylamin entsteht, wie voraus zu sehen, *m*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin (Schmp. 202°. Ber. S 10.88. Gef. S 10.73) und *m*-Azotoluol vom Schmp. 54—55°.

3. Das *as-m*-Thionylxylidin.

Wie schon in dem theoretischen Theil hervorgehoben, entstehen bei Einwirkung von Thionylaminen auf substituirte Hydroxylamine mit erheblich verschiedenen aromatischen Radicalen immer gemischte Azoverbindungen. So bildet sich durch Wechselwirkung des *as-m*-Thionylxylidins mit Phenylhydroxylamin, neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 222°. Gef. S 10.71), das Benzol-azo-*m*-xylol, $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$, von der Stellung $CH_3:CH_3:N=1:3:4$ im Xylolrest. Dasselbe bildet, durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, ein dunkelrothes, klares, leichtbewegliches Oel, welches die Glaswand schwer benetzt.

Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.

Gef. » 79.88, » 6.71, » 13.28.

Um uns noch weiter zu überzeugen, dass in der vorliegenden Verbindung in der That das Benzol-azo-*m*-xylol vorliege, haben wir

¹⁾ Diese Berichte 17, 470.

diese Verbindung auch in anderer Weise, nach der eleganten Methode von Bamberger¹⁾ durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf *as-m*-Xylidin dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das genannte Xylidin in Eisessig gelöst und mit einer eben solchen Lösung der berechneten Menge von Nitrosobenzol versetzt. Das sich bald rothfärbende Gemisch wurde eine Zeit lang sich selbst überlassen und dann einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine dickflüssige, schwarze Masse, welche bei der Destillation mit Wasserdampf ein rothes Oel lieferte, das sich leicht durch Ausschütteln mit Aether isoliren liess. Dasselbe zeigte genau dieselben Eigenschaften wie die vermittelst des Thionylamins erhaltene Azoverbindung.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.42.

Durch Wechselwirkung des *as-m*-Thionylxylidins mit *p*-Tolylhydroxylamin entsteht das entsprechende *p*-Toluol-azo-*m*-xylol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, das durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, aus Alkohol in grossen, ziemlich flachen, gelbrothen Nadeln krystallisirt.

Ber. N 12.50. Gef. N 12.49.

Es wurden Krystalle der Verbindung erhalten, die 8 mm lang und 3 mm breit waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 62°.

4. Das Thionylpseudocumidin.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylpseudocumidin auf 2 Mol. Phenylhydroxylamin in Benzollösung, erhält man, neben sulfaminsauren Salzen (Schmp. 218°. Proc. S 10.18), leicht das Benzol-azopseudocumol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, das wie die Xylylverbindung ein rothes Oel bildet.

Ber. N 12.50. Gef. N 12.39.

Die mit *p*-Tolylhydroxylamin erhaltene Tolyilverbindung, das *p*-Toluolazopseudocumol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, bildet gelbe derbe Nadeln vom Schmp. 58°.

Ber. N 11.77. Gef. N 11.91.

5. Das Thionyl- α -naphtylamin.

Thionylnaphtylamin setzt sich mit dem Phenylhydroxylamin ganz wie die übrigen Thionylamine um, nur sind die sulfaminsauren Salze dunkelbraun und nicht zu reinigen, sodass sie nicht näher untersucht wurden. Das Benzolazo- α -naphtalin ist nur schwierig mit Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 29, 102.

dämpfen flüchtig, sodass man ziemlich lange destilliren muss. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, ziegelrothen Krystallen, die bei 70° schmolzen.

Ber. N 12.07. Gef. N 12.35.

Dieselbe Verbindung ist früher von R. Nietzki und R. Zehntner¹⁾ durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Benzol- α -naphthylamin in Alkohol erhalten worden. Sie bildet nach diesen Chemikern dunkelrothe Krystallblättchen vom Schmp. 63.5°.

Vermittelst Thionyl- α -naphthylamin und *m*-Tolylhydroxylamin erhält man in entsprechender Weise das *m*-Toluol-azo- α -naphthalin, welches aus Alkohol in kleinen, rothgelben Blättchen vom Schmp. 43–44° krystallisirt.

Ber. N 11.38. Gef. N 11.27.

6. Das Thionylparaphenylendiamin.

Diese Verbindung wurde nach der Methode von Michaelis und Buntrock²⁾ durch Erhitzen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit Thionylchlorid und Benzol erhalten. Wir beobachteten dabei, dass sich aus der filtrirten Benzollösung beim Verdunsten zunächst eine röthlich gefärbte Verbindung und dann erst das *p*-Thionylphenylendiamin in gelben Prismen abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses zuerst ausgeschiedenen Körpers aus Benzol wurden derbe, dunkelrothe Nadeln erhalten, die sich als das Monthionylphenylendiamin, $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ N : SO \end{matrix}$, ergaben.

Ber. S 20.78, N 18.18.

Gef. » 20.04, 20.40, » 17.94.

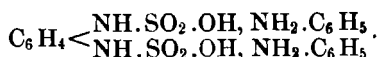
Die Verbindung schmilzt bei 67° und wird von Wasser allmählich, von verdünnten Säuren sofort zersetzt.

Die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf das Thionyl-*p*-phenylendiamin wird besser in Chloroformlösung, als in Benzollösung vorgenommen, indem man 4 Moleküle des ersteren mit 1 Molekül des Thionylamins zusammen bringt. Auch hier trat sofort unter Erwärmung Trübung ein, und nach einigen Stunden hatte sich das sulfaminsaure Salz am Boden abgesetzt, während die Chloroformlösung intensiv roth gefärbt war. Das sulfaminsaure Salz wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit Aether ganz weiss. Es färbte sich beim Erhitzen bei 200° dunkel, bei 300° ganz schwarz, ohne zu schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 143.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 261.

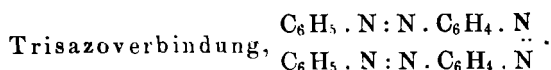
Dasselbe ist wahrscheinlich ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem Anilin und *p*-phenylendisulfaminsaurem Anilin,



Letzteres Salz verlangt 14.09 pCt. Schwefel, ersteres 12.03 pCt., während 13.70 pCt. Schwefel gefunden wurden.

Beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb eine blauschwarze Krystallmasse zurück, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, kleine, sehr leichte, orangerothe Nadeln ergab, welche sich beim Erkalten der heissen Lösung sofort unter lebhaftem Flimmern unterschieden. Da der Verbindung sehr hartnäckig eine geringe Menge eines schwefelhaltigen Körpers anhaftete, wurde dieselbe in kleinen Mengen sehr vorsichtig sublimirt und dann nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse führte zu der Formel einer

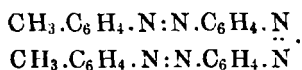


Ber. C 73.84, H 4.62, N 21.54.

Gef. » 73.60, 73.48, 73.19, » 4.84, 4.81, 5.22, » 21.13, 21.29.

Die Verbindung bildet orangerothe Nadeln, die bei 166—167° schmelzen und, vorsichtig erhitzt, unter Bildung eines rothen Dampfes sublimiren. Rasch im offenen Gefäss erbitzt, tritt schwache Verpuffung (oder Verbrennung) unter Feuererscheinung ein.

Gegen *p*-Tolylhydroxylamin verhält sich das Thionylphenylen-diamin ganz ähnlich; man erhält so, neben einem weissen sulfaminsauren Salz, die entsprechende Trisazoverbindung



Ber. C 74.64, H 5.26, N 20.09.

Gef. » 77.32, » 5.61, » 19.77.

Dieselbe bildet sehr leichte orangefarbene Nadeln, welche bei 201—202° schmelzen. Die Verbindung ist ebenso wie die vorhergehende in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Auch in siedendem Alkohol und Aether sind die Trisazoverbindungen noch recht schwer löslich.

Durch die beschriebene Reaction ist eine grosse Zahl — zum Theil neuer — unsymmetrischer Azoverbindungen erhalten worden. Wir stellen dieselben zum Schluss übersichtlich zusammen:

- Benzol-azo-*o*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_3$, flüssig.
o-Toluol-azo-*p*-toluol, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_3$, rothe Nadeln, Schmp. 71^o.
- Benzol-azo-*m*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_3$, Schmp. 18^o.
o-Toluol-azo-*m*-toluol, $CH_3.C_6H_4.N:N.N.C_6H_4.CH_3$, flüssig.
- Benzol-azo-*p*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_3$, orangefarb. Blättchen, Schmp. 70^o.
p-Toluol-azo-*m*-xylool, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$, gelbrothe Nadeln, Schmp. 62^o.
- Benzol-azo-*m*-xylool, $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$, flüssig.
p-Toluol-azo-pseudocumol, $CH_3.C_6H_4.N:N.N.C_6H_3(CH_3)_2$, gelbe Nadeln, Schmp. 58^o.
- Benzol-azo- α -naphthalin, $C_6H_5.N:N.C_{10}H_7$, ziegelrothe Krystalle, Schmp. 70^o.
m-Toluol-azo- α -naphthalin, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_{10}H_7$, rothgelbe Blättchen, Schmp. 44^o.
- Trisazoverbindungen, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N$ orangefarb. Nadeln, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N$, Schmp. 166–167^o, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N$, Schmp. 202^o.

Rostock, April 1898.