

mit einem Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}$ zu thun haben, der nur ein Dibenzyl-naphtalin sein kann.

Die Theorie sieht die Existenz mehrerer Dibenzylnaphtaline voraus; welches von diesen wir aber vor uns haben, kann augenblicklich noch nicht bestimmt werden, da das ganze Quantum des Productes, das ich bis jetzt besitze, nur 1.6 g beträgt.

Das Dibenzylnaphtalin stellt farblose, dünne, bisweilen 10—15 mm lange Krystallnadeln dar, die leicht in siedendem, schwieriger in kaltem Alkohol, leicht auch in Benzol, Benzin, Aether, Chloroform und Essigsäure löslich sind.

Die am besten ausgebildeten Krystalle des Dibenzylnaphtalins habe ich Hrn. Sigismund Weyberg zur Untersuchung übersandt, der so liebenswürdig war, mir in Bezug auf das Ergebniss seiner Untersuchung die folgende Mittheilung zu machen:

»Die mir überreichten prismatischen Krystalle sind zu dünn für die geometrischen Messungen. Unter dem Mikroskope zeigen dieselben nicht gradlinige, sondern leicht in der Längsrichtung gebogene Conturen. Die einen Flächen zeigen den Auslöschungswinkel etwa 40° , die anderen eben solchen von $26\text{--}31^\circ$. In Folge dessen wird den Krystallen eine triklinische Symmetrie zuzuerkennen sein.

470. Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait: Ueber Aziminoverbindungen aus aromatischen *p*-Diaminen.

(Eingegangen am 21. Juli 1906.)

Einleitung.

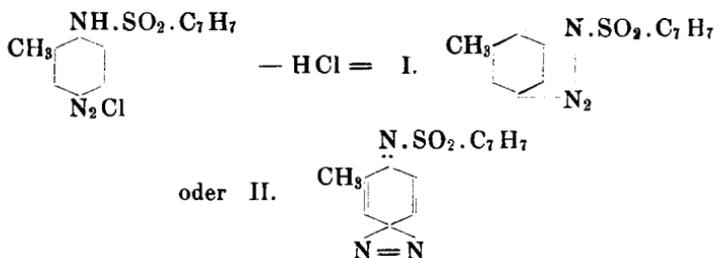
Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die aromatischen *o*-Diamine, sowie ihre Monoalkyl- und Monoacyl-Derivate bei der Einwirkung salpetriger Säure cyclische Condensationsproducte liefern, deren einfachste Vertreter Aziminobenzol und seine Alkyl- und Acyl-Derivate sind. Diese *o*-Aziminoverbindungen, welche sich selbst bei Gegenwart starker Mineralsäuren sofort bilden, sind sehr beständige, meist (aber nicht immer) farblose Körper, welche gegenüber der hydrolytischen Wirkung von Säuren und Alkalien ausserordentlich widerstandsfähig sind.

Die aromatischen *m*-Diamine geben mit salpetriger Säure keine derartigen Condensationsproducte, und bis vor kurzem waren auch in der *p*-Reihe keine Aziminoverbindungen erhalten worden.

Beim Studium der Einwirkung salpetriger Säure auf Benzolsulfonyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und auf *d*-

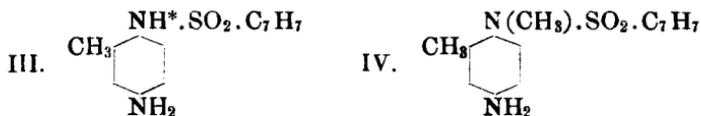
Campher- β -sulfonyl-*p*-Phenylendiamin, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, machten wir die Beobachtung¹⁾, dass wohldefinierte, gelbe, krystallinische, wenig lösliche Aziminoverbindungen $C_6H_4 \begin{matrix} \cdot N \cdot SO_2 \cdot R \\ \cdot N_2 \end{matrix}$ gebildet

werden, wenn man die löslichen Diazoniumchloride genannter Basen mit überschüssiger Natriumacetatlösung behandelt. Die Untersuchung wurde seitdem auf die Homologen des *p*-Phenylendiamins ausgedehnt, und das Verhalten des *p*-Toluolsulfonyl-*p*-toluylendiamins wird in vorliegender Abhandlung beschrieben. Diese Base liefert bei der Diazotirung in salzsaure Lösung ein beständiges, lösliches Diazoniumchlorid, dessen Lösung beim Zusatz von Natriumacetat die neue Aziminoverbindung als hellgelben, krystallinischen Niederschlag ausscheidet.



Formel I und II veranschaulichen die Bildungsweise und das chemische Verhalten der Aziminoverbindung gleich gut. Wir haben aber Formel I angenommen, und zwar aus folgendem Grunde. Es hat sich gezeigt, dass Benzolsulfonyl-1.8-naphtylendiamin²⁾ ebenso leicht eine gelbe Aziminoverbindung liefert, wie das isomere *p*-Derivat, Benzolsulfonyl-1.4-naphtylendiamin; die *peri*-Aziminoverbindung, welche der isomeren *para*-Verbindung in allen Eigenschaften ähnelt, kann aber nicht gut nach Art der chinoiden Formel II aufgefasst werden, und wir haben deswegen die andere Formulirung (I) für alle diese gelben Aziminoverbindungen angenommen.

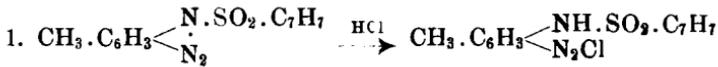
Die Gegenwart des mit * bezeichneten Wasserstoffatoms in der Sulfonylverbindung (III) ist für den Condensationsvorgang nothwendig; ist



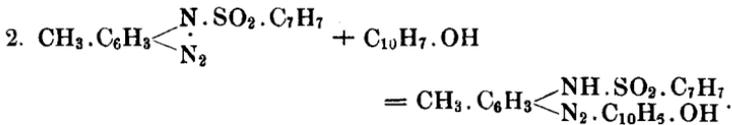
es, wie in Formel IV, durch Methyl ersetzt, so giebt das Diazoniumsalz keine unlösliche Aziminoverbindung.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 87, 73 [1905]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 89, 4 [1906].

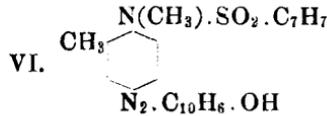
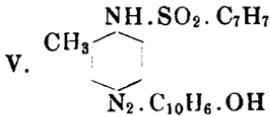
Die neue Aziminoverbindung (I) wird durch Säuren leicht in das Diazoniumsalz zurückverwandelt:



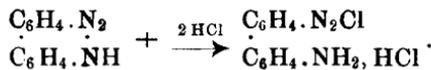
Auch bei gelindem Erwärmen mit β -Naphthol in Pyridinlösung wird es leicht aufgespalten, indem sich folgende Reaction vollzieht:



Die so entstehende Azoverbindung (V) unterscheidet sich von den gewöhnlichen Azoderivaten des β -Naphthols dadurch, dass sie mit wässriger Kalilauge ein schwer lösliches Alkalisalz bildet; diesem kommt wahrscheinlich die Formel $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ zu; denn die methylierter Azoverbindung (VI) ist in wässriger Alkalilösung ganz unlöslich.



Bei den homonuclearen *p*-Diaminen ist die Fähigkeit der Bildung wohldefinierter, krystallinischer Aziminoverbindungen nach den bisherigen Erfahrungen an die Bedingung der Anwesenheit einer Arylsulfonylgruppe geknüpft; denn die Amide mit Formyl-, Acetyl-, Succinoyl- und Benzoyl-Gruppen besitzen diese Fähigkeit nicht. Indessen haben Vaubel und Scheuer¹⁾ neuerdings beobachtet, dass die heteronuclearen *p*-Diamine, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Aziminoverbindungen liefern, welche als braune Pulver beschrieben werden. Diese Verbindungen ähneln in ihrem chemischen Verhalten den Aziminoverbindungen aus arylsulfonirten *p*-Diaminen; so liefern sie bei der Einwirkung von Säuren die Diazoniumsalze zurück:



Diese Reaction ist der durch Gleichung 2 ausgedrückten ganz analog.

¹⁾ Zeitschr. für Farbenindustrie 5, 61 [1906].

Experimentelles.

p-Toluolsulfonyl-5-Nitro-*o*-Toluidin,
 $(\text{O}_2\text{N})^5\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3(\rho))^2$.

Diese Verbindung ist bereits von Reverdin und Crépieux¹⁾ beschrieben worden, welche sie durch directe Nitrirung von *p*-Toluolsulfonyl-*o*-toluidin erhielten. Wir stellten sie durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid (26 g) auf 5 Nitro-*o* toluidin (35 g) in siedendem Toluol dar. Nach 6-stündigem Kochen wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit Natronlauge ausgezogen und das Sulfonamid aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure gefällt. Das alkalilösliche Product (15 g) schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol bei 173—174°, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Reverdin und Crépieux (174°).

Bei dieser Darstellungsweise sind zwei Mol. Nitrobase auf ein Mol. *p*-Toluolsulfochlorid erforderlich und mehr als die Hälfte der Base bleibt unverändert. Man kann die Operation auch in trockenem Pyridin zur Ausführung bringen, und in diesem Falle wird die bei der Condensation frei werdende Salzsäure von dem Pyridin gebunden, so dass nur ein Mol. Nitrobase erforderlich ist.

Indessen ist die Ausbeute in Pyridinlösung etwas kleiner als in Toluollösung, weil sich zwischen Pyridin und Toluolsulfochlorid eine Nebenreaction vollzieht.

p-Toluolsulfonyl-*p*-Toluyldiamin (Formel III).

Die vorstehend beschriebene Nitroverbindung (20 g) wird durch Erhitzen mit Eisenfeile (30 g) und einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig reducirt. Nach 40 Minuten währendem Kochen wurde mit Soda alkalisch gemacht, schnell filtrirt und der Rückstand mit verdünntem Alkohol ausgezogen. Das Reactionsproduct krystallisirte aus den wässrig-alkoholischen Extracten beim Concentriren aus; es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, nadelförmigen Prismen vom Schmp. 150° erhalten.

0.1782 g Sbst.: 15.6 ccm N (23°, 769 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 10.14. Gef. N 9.99.

Die Base bildet mit Säuren und mit Alkalien Salze.

p-Toluolsulfonyl-*p*-Aziminotoluol (Formel I und II).

1 g vorstehend beschriebener Base wurde in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 5 ccm concentrirter Salzsäure suspendirt und mit einem geringen Ueberschuss von Natriumnitrit in 20-proc., wässriger

¹⁾ Diese Berichte 35, 1440 [1902].

Lösung diazotirt. Das schwer lösliche Chlorhydrat ging als Diazoniumchlorid in Lösung, und die mit kaltem Wasser stark verdünnte Flüssigkeit enthielt nur eine geringe Menge unlöslicher Beimengung. Die filtrirte Lösung wurde mit überschüssiger, wässriger Natriumacetat-Lösung versetzt; der sofort entstehende blassgelbe, krystallinische Niederschlag der Aziminoverbindung wurde abfiltrirt und nach einander mit Wasser, Alkohol und Petroläther ausgewaschen.

0.2504 g Sbst.: 0.5394 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 24.0 ccm N (23°, 760.5 mm). — 0.2161 g Sbst.: 0.1750 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃O₂N₃S. Ber. C 58.53, H 4.52, N 14.63, S 11.11.
Gef. » 58.75, » 4.76, » 14.67, » 11.12.

Das nach Filtration der Aziminoverbindung erhaltene Filtrat gab mit alkoholischer β -Naphtol-Lösung keine Färbung; die Condensation war also eine vollständige. Die Aziminoverbindung zersetzt sich stürmisch gegen 156°. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird sie bedeutend heller, aber nicht ganz farblos. Sie ist in den üblichen flüchtigen Solventien fast unlöslich, etwas löslich indessen in heissem Pyridin, Naphtalin und *p*-Toluidin.

2-*p*-Toluolsulfonylamino-Toluol-5-azo- β -Naphtol
(Formel V).

Bringt man die gelbe Aziminoverbindung mit kalter, concentrirter Salzsäure zusammen, so entsteht ein farbloser Brei von Diazoniumchlorid, welcher beim Zusatz von Eisessig in Lösung geht. Die Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und in eine stark alkalische Lösung von β -Naphtol eingetragen; es entstand eine zähe, rothe Masse, welche beim Trocknen grünen Metallglanz annahm; sie stellt das Alkalisalz der Azonaphtolverbindung dar. Das Salz wurde mit verdünnter Essigsäure zersetzt; die in Freiheit gesetzte hellrothe Azoverbindung wurde aus Benzol oder Eisessig krystallisirt und in seideglänzenden, rothen Nadeln vom Schmp. 194° erhalten.

0.2656 g Sbst.: 22.8 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₄H₂₁O₃N₃S. Ber. N 9.76. Gef. N 9.77.

Diese Azoverbindung wurde auch beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Aziminoverbindung und β -Naphtol in trockenem Pyridin erhalten (vergl. Gleichung 2). Die Combination erfolgt schnell; nach dem Verdampfen des Pyridins wurde die verbleibende Masse mit einer sehr geringen Menge Natronlauge behandelt, der dunkle Rückstand wurde dann zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Product krystallisirte in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 194° und zeigte diesen Schmelzpunkt auch im Gemisch mit der gleichen Menge des ersterwähnten Präparates.

Aminoazoverbindungen wurden in ähnlicher Weise erhalten, wenn die Aziminoverbindung in Pyridinlösung mit β -Naphthylamin, *m*-Toluylendiamin und anderen kuppelungsfähigen Basen erwärmt wurde.

p-Toluolsulfonyl-Methyl-5-Nitro-*o*-Toluidin,
 $(O_2N)^{\delta}C_6H_3(CH_3)^{\delta}[N(CH_3).SO_2.C_6H_4.CH_3(p)]^{\delta}$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen von *p*-Toluolsulfonyl-5-Nitro-*o*-Toluidin in absolutem Alkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid und Aetzkali; das Methyljodid wurde sehr langsam hinzugegeben. Die Methylierung verläuft vollständig. Das Reactionsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternförmigen Aggregaten vom Schmp. 103–105°.

0.4138 g Sbst.: 33.0 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2S$. Ber. N 8.75. Gef. N 8.99.

asymm.-p-Toluolsulfonyl-Methyl-*p*-Toluylendiamin
 (Formel IV).

Die Reduction vorstehender Nitroverbindung verläuft nur bei Verwendung reinen Materials glatt; anderenfalls wird ein öliges, schwer krystallisirbares Product erhalten. Als Reductionsmittel wurden Eisenfeile und sehr verdünnte Essigsäure verwendet. Die Erwärmung wurde 45 Minuten fortgesetzt, dann wurde mit Soda alkalisch gemacht und mit Alkohol extrahirt. Die concentrirte Lösung lieferte eine hellgraue, krystallinische Base, welche bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 118–119° erhalten wurde.

0.1756 g Sbst.: 15.0 ccm N (22°, 764 mm). — 0.2534 g Sbst.: 0.2033 g $BaSO_4$. — 0.4100 g Sbst.: 0.3268 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{18}O_2N_2S$. Ber. N 9.65, S 11.03.

Gef. » 9.70, » 10.85, 10.94.

p-Toluolsulfonyl-Methyl-2-Aminotoluol-5-azo- β -Naphthol
 (Formel VI).

Eine Lösung vorstehend beschriebener Base in einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und concentrirter Salzsäure wurde diazotirt, mit Eiswasser stark verdünnt und mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt. Die Lösung blieb völlig klar, und auch nach zwei Stunden hatte sich kein Niederschlag gebildet. Beim Eingiessen in alkalische β -Naphthollösung schied sich die Azonaphthol-Verbindung sogleich und vollständig als hellorangerother, flockiger Niederschlag aus. Die Verbindung kann aus Benzol, Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

0.2254 g Subst.: 18.5 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{25}H_{23}O_3N_3S$. Ber. N 9.43. Gef. N 9.30.

Aus Eisessig wurde die Verbindung in tiefrothen, warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 181° erhalten.

Ein Theil der Mittel zu vorstehender Untersuchung wurde uns durch das Government Grant Committee der Royal Society bewilligt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

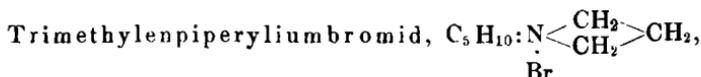
Royal College of Science, London, South Kensington, S. W.

471. S. Gabriel und J. Colman: Ueber einige tertiäre und quartäre Basen aus Piperidin.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

Vor einer Reihe von Jahren haben S. Gabriel und R. Stelzner¹⁾ gezeigt, dass das aus Piperidin und γ -Chlorpropylphenoläther, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O C_6H_5$, erhältliche Phenoxypropylpiperidin, $C_5H_{10}:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O C_6H_5$, durch Bromwasserstoffsäure bei 100° unter Abspaltung von Phenol in das Bromhydrat des *N*- γ -Brompropylpiperidins, $C_5H_{10}:N \cdot [CH_2]_3 \cdot Br$, übergeht. Das aus diesem Salz mit Kali abgeschiedene Brompropylpiperidin zeigte ein eigenartiges Verhalten: die ätherlösliche, ölige Base lagerte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in ein festes, krystallinisches, ätherunlösliches Product um, welches sich als das Bromid einer quartären Base erwies und von den Entdeckern als



angesprochen worden ist: Mit dieser Auffassung harmonirte sein Verhalten; es wurde nämlich aus seiner wässrigen Lösung durch Kali unverändert abgeschieden, lieferte eine Reihe wohlcharakterisirter Salze: $C_8H_{16}N \cdot C_6H_2N_3O_7$ (Pikrat), $C_8H_{16}N \cdot AuCl_4$, $(C_8H_{16}N)_2PtCl_6$, und ergab mit feuchtem Silberoxyd die Ammoniumbase in Form einer stark alkalischen Lösung, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besass, den Trimethyleniminring beim Eindampfen mit überschüssiger Brom- resp. Chlor-Wasserstoffsäure unter Einlagerung von Halogen-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2388 [1896].