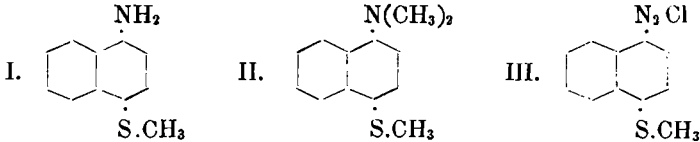


84. Th. Zincke und Fr. Schütz: Über 1,4-Amido-naphthyl-mercaptan. II.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Unsere weiteren Versuche¹⁾ betreffen hauptsächlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf [Amino-naphthyl]-methyl-sulfid (I) und auf [Dimethylamino-naphthyl]-methyl-sulfid (II):



Mit Amylnitrit und Salzsäure, nicht aber mit salpetriger Säure, läßt sich die Aminoverbindung (I) leicht in ein sehr beständiges Diazoniumchlorid überführen, welchem, wenn es ein normales Diazosalz ist, die Formel III zukommen würde. Die Verbindung ist aber intensiv grün gefärbt und zeigt auch sonst einige Eigentümlichkeiten, so daß man die Frage aufwerfen kann, ob hier nicht eine chinoider Verbindung mit vierwertigem Schwefel vorliegt, wie es Formel IV ausdrückt. Für diese Auffassung könnte unter anderem auch sprechen, daß sowohl das zugehörige Amino-sulfoxyd als auch das Amino-sulfon, welche bereits vierwertigen bzw. sechswertigen Schwefel enthalten, farblose oder nur wenig gefärbte Diazoniumsalze geben²⁾.

Ein direkter Beweis für das Vorliegen einer chinoiden Verbindung konnte aber nicht erbracht werden, wir lassen die Frage daher vorläufig unerörtert und nehmen die Formel III an.

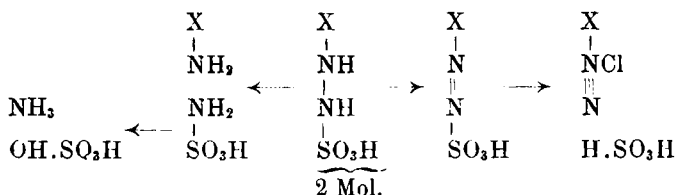


Gegen β -Naphthol und gegen Dimethylanilin reagiert die Diazoverbindung in normaler Weise, es entstehen Azofarbstoffe (vergl. den experimentellen Teil); ein Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl, Halogen oder Cyan hat sich nicht erreichen lassen. Mit

¹⁾ Erste Mitteilung, B. 45, 471 [1912].

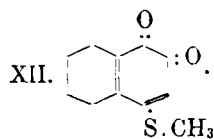
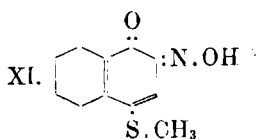
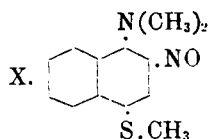
²⁾ Untersucht sind diese Verbindungen, welche sowohl mit Natriumnitrit als auch mit Amylnitrit dargestellt werden können, noch nicht.

gelber, flockiger Niederschlag aus, und schließlich tritt, namentlich bei vorsichtigem Erwärmen, vollständige Zersetzung ein. Die Zersetzungsprodukte sind Stickstoff, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelsäure und die ursprüngliche Aminoverbindung (I). Augenscheinlich hat eine gegenseitige Oxydation und Reduktion stattgefunden, wobei sich 2 Mol. Hydrazin-sulfonsäure zu Ammoniak, Sulfamin-säure und Diazosulfonsäure umsetzen; durch Zerfall der beiden Sulfoverbindungen entstehen dann die weiteren Produkte, wie es das folgende Schema angibt ($X = .C_{10}H_6.S.CH_2$):



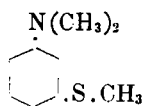
Auch mit verdünnten Säuren tritt eine weitgehende Zersetzung der Hydrazin-sulfonsäure ein, was die Darstellung des freien Hydrazins sehr erschwert: wir haben es nur in Form der Acetyl-Verbindung (IX) isolieren können (vergl. den experimentellen Teil).

In eigenartiger Weise wirkt Amylnitrit auf das Dimethyl-amino-Derivat (II): in leidlicher Ausbeute entsteht das Sulfmethyl- β -naphthochinon (XII); die Reaktion vollzieht sich am besten in ameisensaurer Lösung, weniger gut in essigsaurer. Ihr Verlauf ist schwer zu deuten, da Zwischenprodukte nicht beobachtet werden konnten. Vielleicht handelt es sich um einen Oxydationsprozeß, dem Anlagerung von salpetriger Säure vorausgehen könnte. Andererseits läßt sich denken, daß zunächst eine Nitroso-Verbindung (X) entsteht, welche durch hydrolytische Spaltung und Umlagerung in ein Oxim (XI) übergeht, aus dem dann das Chinon (XII) sich bilden würde.

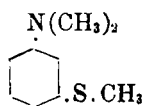


Gegen diese an sich naheliegende Annahme sprechen aber Beobachtungen, welche Hr. J. Müller im hiesigen Institut bei der Untersuchung des 1.3-Dimethylamino-phenyl-mercaptans (XIII) gemacht hat. Ein direkter Übergang in das Chinon unter dem Einfluß von salpetriger Säure findet hier nicht statt; man erhält die Nitroso-

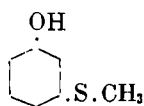
Verbindung (XIV), aus welcher sich erst mit Hilfe der Oxyverbindung (XV) und des Aminoderivats das Chinon (XVI) darstellen läßt.



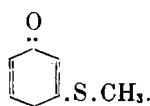
XIII.



XIV.



XV.



XVI.

Das Sulfmethyl- β -naphthochinon verhält sich gegen *o*-Phenylendiamin wie β -Naphthochinon: ohne Abspaltung der Schwefelgruppe entsteht ein Naphthazin-Derivat. Bei der Einwirkung von Anilin wird dagegen Methylmercaptan abgespalten, und je nach den Bedingungen erhält man das Monanilid oder das Dianilid des β -Naphthochinons¹⁾. Auch mit Alkali tritt Zersetzung ein, es bildet sich das bekannte Oxy- α -naphthochinon, während bei der Einwirkung von Chlor Dichlor- β -naphthochinon²⁾ entsteht (vergl. den experimentellen Teil).

Experimenteller Teil³⁾.

1.4-Sulfmethyl-naphthalin-diazoniumchlorid (Formel III).

Die Diazotierung des 1.4-Amino-naphthylmethylsulfids bot zunächst im Gegensatz zu den entsprechenden Phenyl- und Tolylyl-Verbindungen Schwierigkeiten, gelang aber leicht, als an Stelle von salpêtriger Säure Amylnitrit angewendet wurde.

10 g der Aminoverbindung, in 100 ccm Alkohol gelöst, versetzt man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure, kühlt mit Wasser und gibt auf einmal unter Umrühren 10 ccm Amylnitrit hinzu, wodurch das salzsaure Salz rasch mit tiefdunkelgrüner Farbe in Lösung geht. Bald scheidet sich, nötigenfalls nach Zugabe von 50–100 ccm Äther das Diazoniumchlorid in rasch wachsenden Büscheln grüner, seidenglänzender Nadeln ab. Zur Reinigung löst man es bei etwa 40° in absolutem Alkohol und versetzt das Filtrat mit Äther.

Feine, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen von zeisiggrüner Farbe, bei 120° sich zersetzend. In der Flamme verpufft das Diazosalz nur schwach, durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden. In Wasser ist es mit tiefdunkelgrüner Farbe leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. In reinem Zustand kann das Salz, ohne Zersetzung zu erleiden, längere Zeit aufbewahrt werden.

¹⁾ B. 14, 1493 [1881]; 15, 481 [1882].

²⁾ B. 19, 2499 [1886].

³⁾ Vergl. auch die Dissertation, Marburg 1911.

0.1700 g Sbst.: 0.0996 g AgCl. — 0.1486 g Sbst.: 0.1447 g BaSO₄. —
0.1348 g Sbst.: 13.3 ccm N (15°, 761 mm).

C₁₁H₉N₂S Cl. Ber. Cl 14.98, S 13.55, N 11.84.

Gef. » 14.49, » 13.37, » 11.71.

Zur näheren Charakterisierung der Diazoverbindung wurden das Platindoppelsalz und das Chromat hergestellt, ferner direkt aus der Amidoverbindung das Nitrat, das Sulfat und das Bromid; die drei zuletzt erwähnten Salze sind ebenfalls intensiv grün gefärbt.

Das Perbromid (Formel V) zeichnet sich durch große Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus; man stellt es am besten in heißer Eisessiglösung dar. Beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich in langen, glänzenden, olivfarbenen Nadeln vom Zersetzungspunkt 135° ab.

0.1447 g Sbst.: 0.1861 g AgBr.

C₁₁H₉N₂SBr₃. Ber. Br 54.40. Gef. Br 54.73.

Aceton entzieht Brom und bildet das Diazoniumbromid zurück. Mit Ammoniak entstehen unter Stickstoffentwicklung schwarze Produkte, ein Diazoimid konnte nicht erhalten werden.

Die Diazoverbindung kuppelt mit β -Naphthol und mit Dimethylanilin unter Bildung von gut charakterisierten Verbindungen, während die Einwirkung von Anilin zu undefinierbaren Produkten führte. Der Ersatz der Diazogruppe durch Jod, Cyan und Hydroxyl gelang nicht, ebenso blieb die Einwirkung von Alkalien ohne greifbares Resultat; die entstandenen schwarzroten Produkte ließen sich nicht reinigen. Zinnchlorür reduziert die Diazoverbindung zur Aminoverbindung. Das dabei als Zwischenprodukt auftretende Hydrazinderivat konnte nicht isoliert werden; es ist gegen Säuren empfindlich (vergl. unten). Neutrale Sulfite bewirken Bildung einer symmetrischen Azoverbindung, während saure Sulfite zu Diazosulfonaten führen.

4-Sulfmethyl-2'-oxy-1.1'-azonaphthalin. Eine Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Wasser tropft man in eine alkalische Lösung von 1 g β -Naphthol. Der dunkelrote, schillernde Niederschlag wird in Aceton gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Metallisch grünlänzende Krystallwarzen von rotem Bruch, in Aceton und Eisessig schwer löslich.

0.1279 g Sbst.: 0.0888 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆N₂SO. Ber. S 9.31. Gef. S 9.53.

4-Sulfmethylnaphthalin-1.1'-azo-4'-dimethylaminobenzol. Man suspendiert 3 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Chloroform und gibt unter Kühlung 1.5 g Dimethylanilin zu. Nach kurzem Stehen wird mit 30 ccm Methylalkohol versetzt und das Abgeschiedene aus einem Gemisch von 20 ccm Chloroform und 10 ccm Methylalkohol umkrystallisiert (3.4 g). Große, stark glänzende, purpurrote Blätter vom Schmp. 155°, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und Äther, wenig in Alkohol und

Benzin. Die essigsäure Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure blau; das tief gefärbte Salz kann durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung als grün schillerndes Krystallpulver abgeschieden werden; es wird sehr leicht hydrolytisch gespalten und gibt im Vakuum den Chlorwasserstoff wieder ab unter Rückbildung der roten Base.

0.1505 g Sbst.: 0.1114 g BaSO₄.

C₁₉H₁₉N₃S. Ber. S 9.99. Gef. S 10.14.

4.4'-Disulfmethyl-1.1'-azonaphthalin. (Formel VI.)

Man tropft eine Lösung von 5 g Diazoniumchlorid in 50 ccm Wasser in der Kälte in 200 ccm 10-proz. neutraler Kaliumsulfidlösung, wobei unter Stickstoffentwicklung ein roter Niederschlag ausfällt, den man in Chloroform löst. Nach dem Verdunsten erhält man die Azoverbindung in dunkelroten, metallisch grünschimmernden Prismen, die mit Äther abgespült werden. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, kaum in Äther. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurde die Azoverbindung in das früher beschriebene 1.4-Aminonaphthyl-methylsulfid übergeführt, wodurch ihre Konstitution bewiesen wurde.

0.1394 g Sbst.: 0.1717 g BaSO₄.

C₂₂H₁₈N₂S₂. Ber. S 17.13. Gef. S 16.91.

1.4-Sulfmethyl-naphthalin-diazo-sulfosaures Kalium. (Formel VII.)

Eine Lösung von 20 g Diazoniumchlorid in 200 ccm Wasser gießt man nach und nach in ein Gemisch von 100 ccm 40% Natriumbisulfidlauge und 200 ccm kalt gesättigter Chlorkaliumlösung. Das zuweilen als rotes Harz ausfallende Reaktionsprodukt wird nach 1/2 Stunde orangefarben und krystallinisch und kann dann abgesaugt werden. Es wird erst mit verdünnter Chlorkaliumlösung und dann mit Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man in heißem Wasser und setzt heiße Chlorkaliumlösung zu. (Ausbeute 23 g.)

Das Kaliumsalz bildet kleine, gelbe Blättchen, welche bei etwa 220° unter Zersetzung schmelzen. In größeren, sehr schön glänzenden Flittern erhält man es durch Lösen in 200 Tln. 96-proz. Alkohol, den man nachher mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, viel schwerer in Alkohol. Beim Ansäuern zersetzt sich die Lösung des Salzes allmählich unter Abgabe von Schwefeldioxyd.

0.1747 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1456 g Sbst.: 0.2114 g BaSO₄. — 0.3024 g Sbst.: 0.0840 g K₂SO₄.

C₁₁H₉N₂S₂O₃K. Ber. N 8.74, S 20.09, K 12.22.

Gef. » 8.63, » 19.94, » 12.47.

Die freie Sulfosäure ist unbeständig; sie kann erhalten werden, wenn man das in Alkohol suspendierte Kaliumsalz mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit sofort in kaltes Wasser eingießt. Gelbe Flocken, die beim längeren Stehen sich unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzen; mit Alkalien liefert sie die Salze zurück.

Das Natriumsalz, in analoger Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet, aus 80-proz. Aceton umkrystallisiert, schöne, leuchtend gelbe Flitter vom Zersetzungspunkt 200°. Leichter löslich als das Kaliumsalz.

0.1658 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 741 mm). — 0.3471 g Sbst.: 0.0787 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}$. Ber. N 9.21, Na 7.58.

Gef. » 9.13, » 7.35.

Das Bariumsalz, aus dem Kaliumsalz durch Fällung mit Chlorbariumlösung dargestellt, besteht aus glänzenden, gelben Blättchen, die sich selbst in der Siedehitze in Wasser kaum lösen. Das Silbersalz, ebenfalls durch Fällung hergestellt, krystallisiert aus viel heißem Wasser in langen, zu Büscheln und Garben vereinigten, gelbgrünen Nadeln.

Einwirkung von Salzsäure. Wird das Diazosulfonat mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so entsteht zunächst eine tiefdunkelrote Lösung, welche allmählich schweflige Säure abgibt und schließlich Diazoniumchlorid enthält, das in verschiedener Weise sicher nachgewiesen werden konnte. Wodurch die intensiv rote Farbe der Lösung hervorgerufen wird, hat sich nicht feststellen lassen.

1.4-Sulfmethyl-naphthyl-hydrazin-sulfosaures Kalium. (Formel VIII.)

5 g Diazokaliumsulfonat löst man in 250 ccm kochendem Wasser, gibt 3 g Zinkstaub und tropfenweise 5 ccm Essigsäure (2-fachnorm.) zu. Ist die rotgelbe Farbe verschwunden, so wird filtriert und die Lösung mit 50 ccm heißgesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das hydrazinsulfosaure Kalium ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Chlorkalium kann es gereinigt werden.

Lange, farblose, glänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt 199—200°, die sich beim Aufbewahren gelbbraun färben; leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft von der Oberfläche aus gelb und schließlich braun. Kupfer- und Silbersalze werden in neutraler Lösung von den Hydrazinsulfonaten leicht reduziert.

0.1665 g Sbst.: 0.2418 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. S 19.89. Gef. S 19.94.

Das charakteristische Bariumsalz erhält man beim Versetzen der heißen Lösung des Kaliumsalzes mit der nötigen Menge Chlor-

barium in weißen, sehr dünnen, verfilzten Nadeln, die in Wasser kaum löslich sind. Selbst bei längerem Aufbewahren färbt es sich, im Gegensatz zum Kaliumsalz, kaum gelblich.

0.3023 g Sbst.: 0.1008 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂N₄S₄O₆Ba. Ber. Ba 19.52. Gef. Ba 19.57.

Die freie Hydrazin-sulfosäure kann nicht wie die Diazosulfosäure aus ihren Salzen hergestellt werden; Essigsäure und besonders Mineralsäuren bewirken weitgehende Veränderungen (vergl. das Folgende):

Einwirkung von Salzsäure auf die 4-Sulfmethyl-naphthyl-1-hydrazin-sulfonate.

Die Einwirkung von Salzsäure auf die Hydrazinsulfosäure verläuft in eigenartiger, komplizierter Weise. An Stelle des Hydrazinsalzes entsteht das Aminonaphthyl-methylsulfid (I); ferner bilden sich schweflige Säure, Schwefelsäure, Ammoniak und Stickstoff. Der Verlauf der Reaktion ist in der Einleitung eingehend erörtert; wir geben hier nur einen quantitativ ausgeführten Versuch, um die Menge des freiwerdenden Stickstoffs zu ermitteln und die anderen Produkte sicher nachzuweisen.

Etwa 1 g des Hydrazinkaliumsulfonats wurde im Kohlensäurestrom mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Bei Zugabe von 80 ccm verdünnter Salzsäure (²/_{1-n.}) verschwand die Färbung unter Abscheidung einer gelben, aufgequollenen Masse, die sich bei gelindem Erwärmen rasch, in der Kälte langsam, unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzte. Das entstandene Gas (reiner Stickstoff) wurde über Kalilauge aufgefangen. Aus dem im Zersetzungsgefäß befindlichen Rückstand konnte das 1.4-Aminonaphthyl-methylsulfid isoliert werden, während die salzsaure Lösung Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak enthielt.

0.8469 g Hydrazinkaliumsulfonat lieferten auf diese Weise 27.3 ccm Stickstoff bei 19° und 756 mm Druck = 3.75% Stickstoff, während sich nach der in der Einleitung gemachten Annahme 4.34% Stickstoff berechnen.

Acetylverbindung des 1.4-Sulfmethyl-naphthyl-hydrazins (Formel IX).

Nach zahlreichen Versuchen gelang die Darstellung des Acetylhydrazins, während das freie Hydrazin, ein Öl, bisher noch nicht in reinem Zustand hat erhalten werden können.

5 g des Hydrazinbariumsulfonats kocht man mit 50 ccm Aceton auf und setzt 5 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure zu. Nachdem man 2 Minuten im Sieden gehalten hat, wird vom Bariumsulfat abfiltriert, mit Natronlauge neutralisiert, in 150 ccm Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und der getrocknete Auszug rasch auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Das zurückbleibende zähe, gelbe Öl konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, es lieferte mit Säuren blutrote Lösungen. Man kocht es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat und isoliert die entstandene Acetylverbindung in der üblichen Weise. Sie wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Acetyl-hydrazin bildet kaum gefärbte, glänzende Blätter vom Schmp. 216°. In der Wärme in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Benzin.

0.1442 g Sbst.: 0.1398 g BaSO₄. — 0.1773 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₃H₁₁N₂SO. Ber. N 11.38, S 13.02.

Gef. » 11.23, » 13.31.

4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon (Formel XII).

Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1.4-Dimethylaminonaphthyl-methylsulfid. Der Verlauf der Reaktion ist in der Einleitung besprochen worden.

Man löst 10 g der Dimethylaminoverbindung in 50 ccm Ameisensäure (1.2 g spez. Gew.) und setzt unter Wasserkühlung nach und nach 10 ccm Amylnitrit zu. Es erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaktion, bei der Stickoxydgas entweicht und die Flüssigkeit dunkelbraune und violette Farbtöne annimmt. Nach 15–20 Minuten ist die Reaktion beendet, die Gasentwicklung hat nachgelassen, und die Flüssigkeit zeigt eine reine, rotbraune Farbe. Man gießt nun in 200 ccm Wasser, läßt 1 Stunde lang stehen, saugt das in dunkelbraunen Nadelchen ausgeschiedene Chinon ab und befreit es von anhaftendem Amylalkohol durch Waschen mit Alkohol. Die Ausbeute betrug 3.8 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um.

Das 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon bildet prächtige, braunrote Nadeln von lebhaftem Glanz, die bei 197° schmelzen. Es ist in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht löslich, schwieriger in Benzin und Äther.

0.1748 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 0.1686 g BaSO₄.

C₁₁H₈O₂S. Ber. C 64.67, H 3.95, S 15.71.

Gef. » 64.71, 64.69, » 4.27, 3.97, » 15.90.

Die Verbindung gibt sich leicht als ein Chinonderivat zu erkennen. Durch Reduktion mit Zinnchlorür läßt sie sich zu einem farblosen Hydrochinon, ohne daß die Sulfmethylgruppe austritt, reduzieren. Das Hydrochinon ist sehr unbeständig, durch gelinde Oxydation wird es in das Chinon zurückverwandelt. Andererseits

läßt sich das Sulfmethyl-chinon auch unter Verlust der Sulfmethylgruppe in gut bekannte Derivate des β -Naphthochinons bzw. des α -Naphthochinons überführen. So entsteht bei der Einwirkung von Anilin in kalter, alkoholischer Lösung das β -Naphthochinonmonanilid vom Schmp. 250°. Läßt man dagegen das Anilin in der Wärme in Eisessiglösung einwirken, so entsteht Naphthochinondianilid vom Schmp. 191°, das ein Derivat des α -Naphthochinons ist. Leitet man Chlor in das in Eisessig suspendierte Sulfmethylchinon, so scheidet sich nach dem Abkühlen das Dichlor- β -naphthochinon ab, das aus Eisessig in dicken, hellroten Blättern vom Schmp. 185° erhalten wird. Die Einwirkung von Alkalien auf das Sulfmethylchinon führt zu dem bei 190° schmelzenden 2-Oxy-1.4-naphthochinon; die Sulfmethylgruppe wird dabei hydrolytisch als Methylmercaptan abgespalten, und das unbeständige 4-Oxy-1.2-naphthochinon lagert sich in das beständige 1.4-Naphthochinonderivat um. Als Orthodiketoverbindung reagiert das 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon mit *o*-Phenylendiamin unter Entstehung eines unsymmetrischen Naphthophenazinderivates.

4-Sulfmethyl-[naphtho-1.2-phenazin]. 0.5 g Sulfmethyl-naphthochinon erwärmt man kurze Zeit mit 1 g Phenylendiamin in Eisessiglösung, läßt erkalten und krystallisiert zur Reinigung aus absolutem Alkohol um. Rein gelbe, starkglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 170°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin, Eisessig und Alkohol. Die Lösungen zeigen eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Azin mit dunkelgrüner Farbe auf. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein rotbraun gefärbtes schwefelsaures Salz aus, das gegen Wasser beständig ist. Durch Alkalien wird es in das Azin zurückverwandelt.

0.1663 g Sbst.: 0.1434 g BaSO₄.

C₁₇H₁₂N₂S. Ber. S 11.61. Gef. S 11.81.

85. B. Mylo: Über den Dichlor-aldehyd und die Bildung von Vinyl-acetaten aus den Brom-acetaldehyden.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Im Zusammenhange mit Versuchen zur Darstellung des Weinsäuredialdehyds, über dessen Synthese A. Wohl und B. Mylo¹⁾ jüngst berichten konnten, wurden auch einige Beobachtungen an halogenierten Aldehyden gemacht, die im Folgenden kurz mitgeteilt seien.

¹⁾ B. 45, 322 [1912].