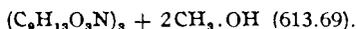


Vakuumsiccator über Calciumchlorid 0.32 g; farbloses Krystallpulver (Abbild.). Schmp. 138—140° (Zers.). In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; die wäßr. Lösung verfärbt sich beim Stehenlassen allmählich, besonders rasch nach Hinzufügen einiger Tropfen verd. Ammoniak- oder Natriumhydroxyd-Lösung. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine intensiv grüne Farbreaktion, die durch Zusatz von Lauge in Tiefrot umschlägt; sie reduziert eine Silbernitrat-Lösung schon in der Kälte augenblicklich. Während die Substanz in Lösung äußerst wärme- und luftempfindlich ist, läßt sie sich im kristallisierten Zustande ziemlich lang unverändert aufbewahren.

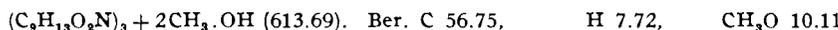
Eine im Vak. (2 mm) bei Raumtemp. über Calciumchlorid 3 Tage getrocknete Probe lieferte folgende Analysenwerte:



Ber. C 56.75, H 7.72, N 6.69, CH₃O 10.11.

Gef. „ 56.63, 56.62, „ 7.72, 7.77, „ 6.58, „ 5.57²⁶⁾.

0.2 g des Produktes wurden aus 7 ccm Propylalkohol unter peinlichstem Luftausschluß im Wasserstoffstrom umkristallisiert; dabei wurde die Substanz beim Lösen nur einige Sek. im Wasserbad von 95° erwärmt. Das mit wenig kaltem Propylalkohol und danach mit peroxydfreiem Äther gewaschene, umkristallisierte Produkt wog nach dem Trocknen im Vakuumsiccator 0.13 g. Nicht ganz farblose, mikroskopische Nadeln von derselben Form wie die nicht umgelöste Substanz. Schmp. 138—140° (Zers.).



Gef. „ 56.52, 56.95, „ 7.86, 7.92, „ 4.95²⁶⁾.

Zur Befreiung des obigen Produktes vom gebundenen Methanol wurde 0.1 g in der Vakuumpistole (2 mm) über Calciumchlorid zuerst 3 Stdn. bei 78° (Verlust 2.8%), dann 3 Stdn. bei 100° (Gesamtverlust 3.8%), schließlich 3 Stdn. bei 117° (Gesamtverlust 12%; theoret. ber. Methanolgehalt 10.5%) erwärmt. Das so gewonnene sandfarbige Produkt war schon teilweise zersetzt; es löste sich in kaltem Wasser ziemlich schwer und zeigte noch immer eine schwache Methoxyreaktion. Schmp. unscharf um 130—135° (Zers.).

70. Gustav Wanag und Arturs Veinbergs: Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf einige Aminoazoverbindungen in Eisessig.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 19. März 1943.)

In mehreren Arbeiten^{1) 2) 3)} haben wir gezeigt, daß zur Kennzeichnung primärer Aminoverbindungen die entsprechenden Phthalimide besonders geeignet sind. Diese kann man leicht durch Kondensation von Aminen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig herstellen. Auch einige Aminoazoverbindungen geben solche normalen Produkte, bei anderen dagegen beobachtet man eine Spaltung, weshalb hier einige Beispiele etwas näher untersucht werden sollen.

p-Aminoazobenzol gibt ein normales Kondensationsprodukt¹⁾, das sich auch bei stundenlangem weiterem Kochen nicht verändert. Ebenso verläuft die Reaktion bei Benzolazo- α -naphthylamin (4-Benzolazo-naphthylamin-(1)). Dagegen verhält sich Benzolazo- β -naphthylamin (1-Benzolazo-naphthylamin-(2)) ganz anders: Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel

²⁶⁾ Die Methoxybestimmung wurde nur qualitativ gewertet, da wahrscheinlich ein erheblicher Teil des Methanols ohne Umsetzung zu Methyljodid überdestilliert.

¹⁾ G. Wanag, Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis], chem. Ser. 4, 405 [1939] (C. 1939 II, 3815).

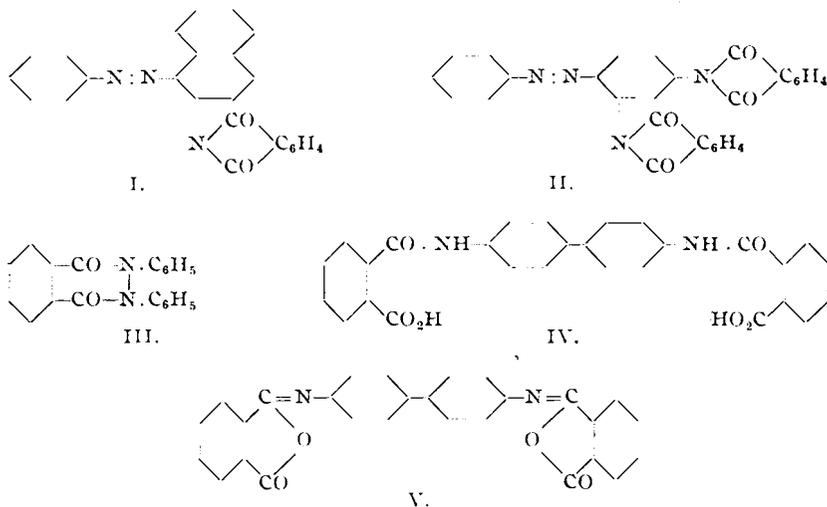
²⁾ G. Wanag, B. 75, 719 [1942].

³⁾ G. Wanag u. A. Veinbergs, B. 75, 1558 [1942].

und aus den Reaktionsprodukten kann man *N*-[β -Naphthyl]-phthalimid isolieren. Es ist bekannt⁴⁾, daß Benzolazo- β -naphthylamin sich beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von β -Naphthylamin und Phenol zersetzt. Es ist ersichtlich, daß dieselbe Reaktion auch in Eisessig stattfindet, wobei das gebildete β -Naphthylamin dann weiter mit Phthalsäureanhydrid zum β -Naphthylphthalimid kondensiert wird. In der Reaktionsflüssigkeit ist auch Phenol qualitativ nachgewiesen worden.

G. Crippa und P. Galimberti⁵⁾ haben gezeigt, daß auch beim Verschmelzen mit Phthalsäureanhydrid beide genannten Benzolazo-naphthylamine sich verschieden verhalten: Während Benzolazo- α -naphthylamin ein normales Kondensationsprodukt gibt, findet bei Benzolazo- β -naphthylamin eine Abspaltung der Arylazogruppe unter Bildung des β -Naphthylphthalimids statt. Auf die große Ähnlichkeit der Kondensation der primären Amine mit Phthalsäureanhydrid durch Verschmelzung und durch Kondensation in Eisessig ist schon früher hingewiesen worden³⁾.

Es ist uns aber doch gelungen, auch das normale Kondensationsprodukt (I) von Benzolazo- β -naphthylamin mit Phthalsäureanhydrid zu erhalten, und zwar durch nur kurzes Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig. Das Benzolazo- β -naphthyl-phthalimid (I) bildet orangefarbene Krystalle vom Schmp. 146°. Kocht man diese längere Zeit in Eisessig, so findet eine Zersetzung statt, und aus dem dunklen Reaktionsprodukt kann man ein wenig *N*-[β -Naphthyl]-phthalimid isolieren. Es ist ersichtlich, daß Benzolazo- β -naphthylphthalimid sich langsamer zersetzt als Benzolazo- β -naphthylamin selbst.



Ein ähnliches Bild beobachtet man beim Chrysoidin. Anfangs entsteht ein normales Kondensationsprodukt (II); kocht man aber längere Zeit, so findet eine Spaltung statt, und es entsteht *m*-Diphtalimido-benzol. Dagegen konnte mit Chrysoidin-*p*-sulfamid (Prontosil rubrum) nur ein

⁴⁾ T. Lawson, B. 18, 799 [1885].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 58, 731 [1928]; 59, 825 [1929]; vergl. auch 62, 937 [1932], sowie G. Crippa u. G. Perroncito, ebenda 65, 678, 1250 [1935].

normales Kondensationsprodukt erhalten werden, dessen Zersetzung beim weiteren Kochen nicht nachweisbar war.

p-Dimethylamino-azobenzol zeigt beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig während der ersten Stdn. keine Veränderung. Dann wird aber die Flüssigkeit immer dunkler und aus den Reaktionsprodukten kann man Phthalanil isolieren. Das Übriggebliebene ist ein Harz, das nach der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig eine primäre Aminogruppe aufweist (blaue Färbung mit Bindon⁶) und nicht näher untersucht wurde.

Gibt man zu einer heißen (80⁰) Diazoaminobenzol-Lösung in Eisessig Phthalsäureanhydrid-Lösung in Eisessig zu, so findet eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung statt. Gießt man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser, so erhält man ein braunes Harz mit Phenolgeruch⁷). Arbeitet man aber bei 60—75⁰, so kann man aus den Reaktionsprodukten 4-Phthalimidoozobenzol isolieren.

Azoverbindungen, die keine Aminogruppen enthalten, z. B. Benzolazoresorcin, *p*-Nitro-azophenol, wie auch Azoxybenzol und Azobenzol selbst, zeigen keine Neigung zur Spaltung, auch nicht beim längeren Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig.

Durch Kondensation von Hydrazobenzol mit Phthalsäureanhydrid in Toluol erhielt G. Meran⁸) *symm.* Phthalyl-diphenylhydrazin (III). In Eisessig verläuft die Reaktion dagegen ganz anders und gibt dieselben Produkte wie Benzidin⁹): Beim Zusammengießen der Lösungen des Hydrazobenzols und Phthalsäureanhydrids in Eisessig fällt allmählich Diphenylen-diphthalamidsäure (IV) aus, während nach längerem Kochen Diphthalylbenzidin (V) entsteht.

Beschreibung der Versuche.

4-Benzolazo-naphthyl-(1)-phthalimid.

2.5 g Benzolazo- α -naphthylamin (Schering-Kahlbaum), 4.4 g Phthalsäureanhydrid und 36 ccm Eisessig (1:3:60 Mol.) werden 3 Stdn. gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, aufgeköcht und abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren erhält man lange, schmale, orangefarbene Tafeln. Schmp. 220⁰.

$C_{24}H_{15}O_2N_3$ (377.4). Ber. N 11.13. Gef. N 11.23.

Beim längeren Kochen beobachtet man keine weiteren Veränderungen.

1-Benzolazo-naphthyl-(2)-phthalimid (I).

Aus Benzolazo- β -naphthylamin (Schering-Kahlbaum) analog der vorigen Verbindung. Es wird aber nur 5—10 Min. gekocht. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig orangefarbene Nadeln. Schmp. 146⁰. In Eisessig merklich leichter löslich als die α -Verbindung.

$C_{24}H_{15}O_2N_3$ (377.4). Ber. N 11.13. Gef. N 11.19.

Kocht man das oben genannte Gemisch 2—3 Stdn., gießt in Wasser und kocht wieder auf, so bleibt ein dunkles Produkt zurück, aus welchem man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig (Kohle) reines β -Naphthylphthalimid erhalten kann. Schmp. 206⁰.

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273.1). Ber. N 5.13. Gef. N 5.22.

⁶) G. Wanag, Ztschr. analyt. Chem. **113**, 21 [1938]; **119**, 413 [1940]; **122**, 119 [1941].

⁷) Vergl. P. Gries, A. **121**, 262 [1862].

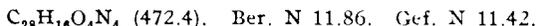
⁸) C. **1942** I, 1742.

⁹) G. Wanag u. A. Veinbergs, B. **75**, 725 [1942].

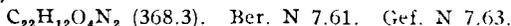
Kocht man das oben erhaltene 1-Benzolazo-naphthyl-(2)-phthalimid (I) mehrere Stdn. in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkel, und aus dem Reaktionsprodukt kann man β -Naphthylphthalimid isolieren, das nach seinem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (216°) identifiziert wird. Neutralisiert man die Flüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion und destilliert dann mit Wasserdampf, so kann man in dem Destillat Phenol nachweisen.

2,4-Diphthalimido-azobenzol; Diphthalyl-chrysoidin (II).

2.1 g Chrysoidin, 6.6 g Phthalsäureanhydrid und 54 ccm Eisessig (1:4.5:90 Mol.) werden 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten saugt man ab und krystallisiert 2-mal aus Eisessig (Kohle) um. Orangefarbene rhombische Tafeln. Schmp. 200°.

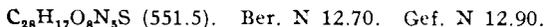


Kocht man das oben genannte Gemisch länger (mehrere Tage) und behandelt es dann ebenso, so erhält man schwach gelblich-bräunliche Krystalle des Diphthalimidobenzols vom Schmp. 312—315°. (Ganz reines Diphthalimidobenzol ist farblos und schmilzt bei 318°.)



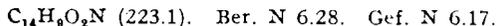
2',4'-Diphthalimido-azobenzol-4-sulfamid, Diphthalyliertes Prontosil rubrum.

0.1 g 2',4'-Diamino-azobenzol-4-sulfamid (Prontosil rubrum), 0.45 g Phthalsäureanhydrid und 11 ccm Eisessig (1:6:180 Mol.) werden $4\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Nach 2 Stdn. beginnen sich rote Krystalle abzuscheiden. Man saugt heiß ab. Die Krystalle sind unlöslich in Methanol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, wenig löslich in Eisessig, gut in Nitrobenzol und Pyridin. Nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol Schmp. 337° bis 338°. Einige Grade höher tritt Zersetzung ein.



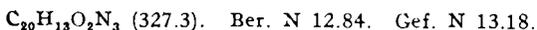
Phthalanil aus Dimethylaminoazobenzol.

1.2 g Dimethylaminoazobenzol, 2.3 g Phthalsäureanhydrid und 18 ccm Eisessig (1:3:60 Mol.) werden mehrere Tage gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, und die erhaltenen, fast schwarzen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig (Kohle) gereinigt. Grauweiße Nadeln, Schmp. 203—204°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit reinem Phthalanil.



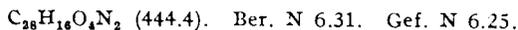
4-Phthalimido-azobenzol aus Diazoaminobenzol.

1 g Diazoaminobenzol in 5 ccm Eisessig wird mit 2.3 g Phthalsäureanhydrid in 22 ccm Eisessig bei 50° gemischt. Erwärmt man bis zu 75°, so entwickelt das Gemisch kleine Gasbläschen. Man hält bei 75° etwa 4 Stdn. und gießt dann die dunkle Flüssigkeit in Wasser. Die erhaltene dunkle Masse wird mehrfach aus Eisessig (Kohle) umkrystallisiert. Schmp. des *p*-Phthalimido-azobenzols 250°.



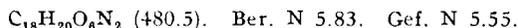
Diphthalylbenzidin (V) aus Hydrazobenzol.

0.9 g Hydrazobenzol, 2.2 g Phthalsäureanhydrid und 36 ccm Eisessig (1:3:120 Mol.) werden gekocht, bis die Bindon-Reaktion verschwindet⁹⁾, was nach etwa 10 Stdn. der Fall ist. Dann wird in Wasser gegossen, aufgekocht und der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Citronengelbe rechteckige Tafeln, die bei 390° schmelzen und mit Diphthalylbenzidin keine Schmelzpunktserniedrigung geben.



N,N'-[Diphenylen-(4,4')]-diphthalamidsäure (IV) aus Hydrazobenzol.

0.9 g Hydrazobenzol in 20 ccm Eisessig und 2.2 g Phthalsäureanhydrid in 20 ccm Eisessig werden bei etwa 40° gemischt. Nach 10 Min. beginnt die Ausscheidung eines weißen Niederschlags. Nach 1 Stde. wird er abgesaugt. Er löst sich leicht in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung und nach dem Ansäuern fällt Diphenylen-diphthalamidsäure wieder aus.



Aus der Lösung der Säure in heißer 10-proz. Natronlauge fällt nach dem Erkalten das schon bekannte, gut kristallisierbare Natriumsalz⁹⁾ aus.

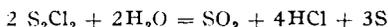


Beim Erhitzen geht Diphenylen-diphthalamidsäure leicht in Diphthalylbenzidin über⁹⁾.

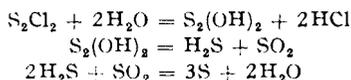
71. Horst Böhme und Erich Schneider: Struktur und Hydrolyse der Schwefelchloride.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 22. März 1943.)

Trotz vielfacher Bemühungen kennt man bisher kein widerspruchsfreies Bild von der Hydrolyse der Schwefelchloride. Die gebräuchlichste, in den meisten Lehrbüchern wiedergegebene Auffassung formuliert den Zerfall des fast ausschließlich untersuchten Dischwefeldichlorids durch die Gleichung

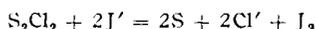


In Wirklichkeit verläuft die Reaktion aber durchaus nicht so einfach, und es konnten außer diesen Verbindungen auch Schwefelwasserstoff, Polythionsäuren und Schwefelsäure als Hydrolysierungsprodukte nachgewiesen werden¹⁾. Man hat versucht, dieser Tatsache durch die Annahme gerecht zu werden, daß intermediär Thioschweflige Säure gebildet wird, die zu Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd disproportioniert, und daß die letztgenannten Verbindungen dann teilweise unter Bildung von Schwefel weiter reagieren.



Da auch die Entstehung von Polythionsäuren durch weitere Umsetzung von Sulfit mit Schwefel zu erklären ist, würde ein derartiger Reaktionsverlauf die Bildung aller bisher aufgefundener Hydrolysierungsprodukte verständlich machen mit Ausnahme der Schwefelsäure.

Eine andere bemerkenswerte Umsetzung des Dischwefeldichlorids ist die mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung. Hierbei werden unter Abscheidung von Schwefel zwei Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt.



Der Mechanismus dieser Reaktion, die sich zur maßanalytischen Bestimmung

¹⁾ Z. B. B. Neumann u. E. Fuchs, Ztschr. angew. Chem. **38**, 277 [1925]; E. Noack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **146**, 239 [1925]; H. L. Olin, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 167 [1926].