

Die Verbindung schmilzt bei 152° und ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Das Destillat ist anfangs zähe, erstarrt aber beim Reiben und zeigt dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung ergab z. B.:

Ber. N 3.99. Gef. N 4.11.

Wahrscheinlich muss die Formel dieser Verbindung wie die aller Oxyphosphazoverbindungen verdoppelt werden.

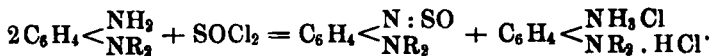
Rostock, August 1898.

371. A. Francke: Ueber einige Thionylverbindungen substituierter *p*-Phenylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Buntrock¹⁾ hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Phenylendiamin in Benzollösung das Thionyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N:SO} \\ \text{N:SO} \end{matrix}$, in gelben Krystallen erhalten wird, und Michaelis und Petow²⁾ zeigten vor kurzer Zeit, dass hierbei als Nebenproduct auch die Monoverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N:SO} \end{matrix}$ in rothen Krystallen entsteht, welche durch die NH₂-Gruppe noch basische Eigenschaften besitzt. Ich habe schon vor einiger Zeit entsprechende Thionylverbindungen der substituirten Phenylendiamine von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NR}_2 \end{matrix}$ dargestellt, die leicht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf diese Amine entstehen:



Diese Thionylamine bilden dunkelrothe, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer und sind beständiger, als das Mono- und Di-Thionylphenylendiamin. Sie werden durch Wasser nur allmählich verändert, lösen sich in Säuren sofort unter Zersetzung und bilden in Benzol- oder Aether-Lösung, mit trockner Salzsäure behandelt, salzsaure Salze, die sich in Berührung mit Wasser zersetzen. An der Luft gehen sie in die entsprechenden Thionaminsäuren über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 261.

²⁾ Diese Berichte 31, 984. Es ist dort durch einen Druckfehler der Name Petou statt Petow angegeben.

Thionyl-*p*-amidodimethylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N:SO} \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$.

13.6 g Amidodimethylanilin (nach der Methode von C. Wurster¹⁾ dargestellt und vorher im Wasserstoffstrom frisch destillirt) werden in wasserfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 6 g Thionylchlorid versetzt, das vorher mit Benzol verdünnt ist. Nach einiger Zeit erhitzt man zur Beendigung der Reaction zwei Stunden am Rückflusskühler und filtrirt die klare dunkelrothbraune Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren *p*-Amidodimethylanilin ab. Aus dem Filtrat scheiden sich, nachdem das meiste Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt ist, beim Stehen im Exsiccator dunkelrothe Krystalle aus, die am besten aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisirt werden:

$C_8H_{10}N_2SO$. Ber. S 17.58, N 15.38.

Gef. » 17.56, » 15.36.

Das Thionylamidodimethylanilin bildet, wie angegeben, dunkelrothe Krystalle von grünlichem Oberflächenschimmer, eine Färbung, welche allen Verbindungen von dieser Constitution eigenthümlich zu sein scheint, und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Schmp. 72°. Es lässt sich aus Aether und auch aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird durch kaltes Wasser nur allmählich zersetzt. In kochendem Wasser schmilzt es und schwimmt kurze Zeit als rothbraunes Oel auf der Oberfläche. Durch Säuren oder Alkalien wird es unter Abspaltung von schwefliger Säure bezw. schwefligsaurem Alkali sogleich zersetzt.

Beim Liegen an der Luft verändert die Verbindung allmählich ihre Farbe, indem sie in ein gelbes, bei 90° schmelzendes Pulver übergeht. Dieses enthält 1 Mol. Wasser und stellt die dem Thionylamin entsprechende Thionaminsäure²⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{H} \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$, dar, welche man weit bequemer durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung von Amidodimethylanilin erhält. Die Säure scheidet sich sofort in reichlicher Menge als gelbes Krystallpulver aus, das durch Waschen mit Aether fast farblos wird. Da die Verbindung sehr leicht Schwefeldioxyd abgibt, gaben die Schwefelbestimmungen nur annähernde Resultate (gef. S 14.20, 14.11, ber. 16.00).

Versetzt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Benzaldehyd, so scheidet sich sofort die entsprechende Benzaldehyd-

verbindung, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{H} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix} \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$, als weisser Niederschlag aus.

$C_{15}H_{18}N_2SO_3$. Ber. S 10.40, N 9.15.

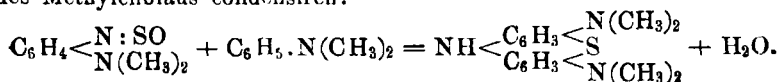
Gef. » 9.93, » 9.17.

¹⁾ Diese Berichte 11, 523.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 182.

Die Verbindung schmilzt bei 150°, löst sich in Wasser und geht beim Erhitzen oder durch Einwirkung von Alkali rasch in das bei 93° schmelzende, von A. Calm¹⁾ dargestellte *p*-Benzylidenamidodimethylanilin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N:CH \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} C_6H_5$, über.

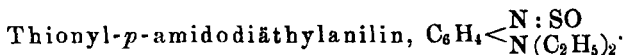
Das Thionylamidodimethylanilin konnte sich mit Dimethylanilin geradeauf unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu der Leukoverbindung des Methylenblaus condensiren:



Es gelang in der That, durch Erhitzen der genannten Substanzen mit Chlorzink ein Product zu erhalten, das bei der Oxydation mit Eisenchlorid Methylenblau, wenn auch nur in geringer Menge, lieferte. Die besten Resultate gab folgendes Verfahren:

Gleiche Moleküle Thionylamidodimethylanilin und Dimethylanilin wurden mit der doppelten Menge von gepulvertem trockenem Chlorzink 12 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Der feste Röhreninhalt wurde mit Wasserdampf behandelt, um unverändertes Dimethylanilin zu entfernen, und dann in verdünnter Salzsäure gelöst. Die bereits blaue Lösung färbte sich durch Eisenchlorid tief dunkelblau und schied auf Zusatz von Chlorzink und Chlornatrium einen blauen Farbstoff aus. Da die Mengen desselben zu gering waren, um sie gewichtsanalytisch zu identificiren, so wurde die wässrige Lösung der spektroskopischen Untersuchung unterworfen. In der That zeigt dieselbe die von J. H. Stebbins aufgefundenen Absorptionsbänder des Methylenblaus, so ein deutlich sichtbares, von B_{30} bis B_{38} sich erstreckendes und ein zweites, bedeutend schwächeres Band, das sich von C_{42} bis C_{48} ausbreitete. Ferner behielt die stark verdünnte wässrige Lösung ihre blaue Farbe auch auf Zusatz von Ammoniak.

Versuche, durch längeres oder höheres Erhitzen des Rohrinhalts eine grössere Ausbeute zu erzielen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, es bildete sich im Gegentheil noch weniger Methylenblau. Vielleicht gelingt es, durch Anwendung anderer Condensationsmittel eine glattere Reaction zu bewirken.



Die Verbindung wurde unter Anwendung von 13 g reinem, bei 260—262° siedendem *p*-Amidodiäthylanilin und 4.7 g Thionylchlorid wie die vorhergehende erhalten.

Sie bildet prächtige, dunkelrothe Krystalle, die schon bei 36° schmelzen und in Benzol sehr leicht, in Petroläther schwer löslich

¹⁾ Diese Berichte 17, 2938.

sind. Gegen Wasser, in welchem sich das Thionylamin mit gelber Farbe etwas löst, ist es beständiger, als die Methylverbindung.

$C_{10}H_{14}N_2SO$. Ber. S 15.23. Gef. S 15.11.

An der Luft geht die Verbindung in die bei 122–124° schmelzende Thionaminsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot SO_2H \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right.$, über, die auch direct durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die ätherische Lösung des Amidodiäthylanilins erhalten wird.

Leitet man in die ätherische Lösung des Thionylamins trockne Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N:SO \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} \right. \cdot HCl$, als gelblich weisser Niederschlag aus.

$C_{10}H_{14}ClN_2SO$. Ber. Cl 14.40. Gef. Cl 14.40.

Das Salz schmilzt bei 170° und wird durch Wasser zersetzt.

Thionyl-*p*-amidomethylbenzylanilin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N:SO \\ N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Das *p*-Amidomethylbenzylanilin wurde durch Reduction des von C. Wurster¹⁾ dargestellten Nitrosomethylbenzylanilins erhalten und bildet ein schwach gelb gefärbtes, sich leicht bräunendes, bei 290–295° siedendes Oel. Unter Anwendung von 15 g dieser Base und 6 g Thionylchlorid wurde das Thionylamin leicht erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2SO$. Ber. S 12.40, N 10.85.

Gef. » 12.42, » 10.86.

Die Verbindung ist den vorher beschriebenen durchaus analog und schmilzt bei 94°.

In ganz entsprechender Weise wurde noch das Thionylamidodiphenylamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N:SO \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$, unter Anwendung des von Ikuta²⁾ beschriebenen Amidodiphenylamins, dargestellt:

$C_{12}H_{10}N_2SO$. Ber. S 13.91, N 12.17.

Gef. » 13.83, » 12.28.

Das Thionylamin schmilzt bei 142° und ist relativ beständig.

Das Thionyl-*α*-amidodinaphtylamin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N:SO \\ NH \cdot C_{10}H_7 \end{array} \right.$, aus dem von H. Wacker³⁾ beschriebenen Amidodinaphtylamin erhalten, bildet sehr gut ausgebildete, rothe Krystalle und schmilzt bei 120°.

$C_{20}H_{14}N_2SO$. Ber. S 9.69. Gef. S 9.64.

Das Thionylamidodinaphtylamin ist die beständigste aller hierhergehörigen Verbindungen.

Rostock, August 1898.

¹⁾ Diese Berichte 11, 523.

²⁾ Ann. d. Chem. 243, 280.

³⁾ Ann. d. Chem. 243, 303.