I. Thionylchlorid und aromatische Hydrazine;

von A. Michaelis und J. Ruhl*).

1. Die Thionylverbindungen der primären Hydrazine.

Diese Verbindungen werden durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die primären Hydrazine in ätherischer Lösung ganz so erhalten, wie dies von dem Einen von uns für das Thionylphenylhydrazon**) angegeben ist. Sie bilden sich nach der Gleichung:

wenn R ein aromatisches Radical bedeutet.

Bei vielen derselben kann man etwas abweichend auch so verfahren, dass man nach dem Zusatz des Thionylchlorides das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, bis zum Auflösen des salzsauren Hydrazins schüttelt und dann die ätherische Schicht abhebt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Hydrazon als krystallinische Masse, und wird durch Umkrystallisiren, meist aus heissem Alkohol, gereinigt.

Einige primäre Hydrazine, wie Phenyl- und p- und o-Tolylhydrazin, liefern auch durch directe Behandlung mit Schwefeldioxyd unter Wasseraustritt Hydrazone, wie dies ebenfalls schon früher angegeben ist***). Die Reaction erfolgt in Benzollösung, wenn diese nicht ganz zum Sieden erhitzt (auf etwa 75°) und ein langsamer Strom von trockenem Schwefeldioxyd längere Zeit hineingeleitet wird, wahrscheinlich indem das zuerst entstehende Additionsproduct $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2.\text{SO}_2$ unter Wasseraustritt zerfällt:

*) J. Ruhl, Ueber Schwefelderivate aromatischer Hydrazine. Inaug.-Dissert. Rostock 1891.

) Michaelis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 2228.

***) Michaelis und Ruhl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 475.

Bei hoher Temperatur werden dagegen die Hydrazine durch Schwefeldioxyd unter lebhafter Stickgasentwicklung und unter Bildung von Phenyldisulfid zersetzt:

Eine sehr bequeme und glatte Darstellungsweise der Thionylhydrazone beruht ferner auf der Wechselwirkung von Thionylanilin mit Hydrazinen *). Man löst zweckmässig das Hydrazin in Eisessig, fügt Wasser oder besser Alkohol hinzu und schüttelt mit der molekularen Menge Thionylanilin. Das Hydrazone scheidet sich dann entweder sogleich oder beim Verdunsten des Alkohols aus. Wendet man eine wässrige Lösung des Hydrazins an, so muss man anhaltend mit dem Thionylanilin schütteln; aus der alkoholischen Lösung kann man das gebildete Hydrazone auch durch Zusatz von Wasser ausfällen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

Da bei dieser Umsetzung das gesammte Hydrazin sich glatt in die Thionylverbindung überführen lässt, so eignet sie sich vorzüglich dann, wenn nur kleine Mengen Hydrazin vorliegen.

Sämmtliche Thionylhydrazone werden durch Natronlauge unter Bildung von freiem Hydrazin und schwefligsaurem Natrium zersetzt:

Man kann sie daran leicht erkennen, indem man die fragliche Verbindung mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt und dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es tritt sofort der intensive Geruch der schwefligen Säure auf.

Thionylphenylhydrazone,

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind zum Theil schon früher angegeben **). Hier möge kurz wiederholt werden,

*) A. Michaelis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 751.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22, 2228.

dass das Thionylphenylhydrazon schwefelgelbe Prismen bildet, die, wenn rein, in der Kälte fast geruchlos sind und bei 105° schmelzen. Höher erhitzt zerfällt die Verbindung unter lebhafter Gasentwicklung nach der Gleichung:

Ein Theil derselben geht aber stets mit den Zersetzungsproducten unzersetzt über. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung unzersetzt flüchtig, wird also von Wasser nicht oder doch nur sehr wenig verändert. Verdünnte Säuren wirken ebenfalls nur wenig ein, concentrirte etwas rascher, indem Hydrazinsalz und schweflige Säure entstehen. In Alkalien ist das Hydrazon kurze Zeit mit gelber Farbe löslich, dann tritt unter Bildung von Phenylhydrazin und Natriumsulfit Entfärbung ein.

Durch Einwirkung der Halogene oder Halogenderivate geht das Thionylphenylhydrazon sehr leicht in Diazoverbindungen über. So bildet sich z. B. durch Einwirkung von Brom*) Diazobenzolperbromid, Bromwasserstoff und Schwefelsäure:

Man kann hier und bei den nachfolgenden Umsetzungen annehmen, dass das Hydrazon in einer isomeren labilen Form: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N.S(OH)}$ existirt, die schon eine Diazoverbindung darstellt. Dies tritt deutlich bei der Einwirkung von Acetylchlorid hervor, die wir ausführten, um zu versuchen, ob der Imidwasserstoff sich durch Acetyl ersetzen liesse.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Thionylphenylhydrazon mit Acetylchlorid, so erfolgt nur eine geringe Einwirkung, übergiesst man das Hydrazon dagegen direct mit Acetylchlorid, so tritt eine so heftige Reaction ein, dass es nöthig wird, dieselbe durch Abkühlung mit Eiswasser zu mässigen. Das Hydrazon verwandelt sich dabei in eine amorphe, rosafarbige Masse, welche sich an die Wand des Gefässes fest ansetzt. Diese, durch Waschen mit Aether von

*) Michaelis, a. a. O.

anhängendem Acetylchlorid befreit, zerfliesst an der Luft sehr schnell, indem sie dabei einen an Phenol erinnernden Geruch entwickelt und explodirt für sich erhitzt mit der grössten Heftigkeit. Dies Verhalten liess auf eine Diazoverbindung schliessen, die dem Aussehen des erhaltenen Productes nach jedoch noch unrein war. Das Product wurde deshalb in wenig absolutem Alkohol in der Kälte gelöst, wobei ein amorpher, klebriger Rückstand hinterblieb, der sich als unreiner Schwefel ergab. Durch Zusatz von viel Aether fiel aus dem alkoholischen Filtrat eine schneeweisse, flockige Masse, die getrocknet beim Erhitzen heftig explodirte und die Elemente des Diazobenzolchlorids enthielt. Um sie als letzt genannte Verbindung zu identificiren, wurde die alkoholische Lösung derselben mit Platinchlorid gefällt und das ausgeschiedene Platindoppelsalz analysirt.

0,659 g Substanz lieferten 0,204 Pt.

Diese Zahlen zeigen, dass in der That Diazobenzolchlorid vorlag, indem sie auf die Formel $(C_6H_5N=NCl)_3PtCl_4$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31,84	31,50

Das feste Reactionsproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Thionylphenylhydrazon bestand also aus Diazobenzolchlorid und Schwefel, neben welchen noch Essigsäure beobachtet wurde. Wahrscheinlich war die Reaction daher nach der Gleichung verlaufen:

Verständlicher wird dieselbe, wenn man die labile Form des Hydrazons annimmt:

Von Thionylchlorid wird Thionylphenylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur unter explosionsartigen Erscheinungen zersetzt. Trägt man aber das Hydrazon in überschüssiges, durch Eiswasser gekühltes Thionylchlorid allmählich ein, so löst es sich unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure und

Schwefeldioxyd mit gelblicher Farbe auf. Versetzt man dann mit Aether, so scheidet sich reichlich ein weisser Niederschlag aus, der sich wie bei der Reaction mit Acetylchlorid als Diazobenzolchlorid ergab. Die Reaction verläuft danach entsprechend der Gleichung

Auch von Phosphortrichlorid wird das Thionylphenylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig zersetzt. Bei Abkühlung und langsamem Eintragen löst es sich mit rother Farbe, indem sich zugleich phosphorige Säure ausscheidet, die in dicken Tropfen auf der Oberfläche schwimmt. Beim Versetzen mit Aether fällt Diazobenzolchlorid aus, das von der dabei gebildeten phosphorigen Säure in eine rothe, harzartige Masse verwandelt wird. Versetzt man aber das Reactionsproduct ehe man Aether hinzufügt mit etwas Alkohol, so fällt nun auf Zusatz von Aether Diazobenzolchlorid als weisse Masse aus. Freier Schwefel bildete sich hier nicht, indem dieser mit dem überschüssigen Phosphortrichlorid Phosphorsulfochlorid bildet, das an seinem charakteristischen Geruch, sowie durch Ueberführung in den ebenfalls sehr charakteristisch riechenden Thiophosphorsäuretriäthylester leicht erkannt wurde. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

Thionyltolylhydrazone,

Die nach den oben angegebenen Methoden dargestellte, schon früher kurz erwähnte Paraverbindung *) bildet lange schwefelgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 112° schmelzen.

0,2420 g lieferten 0,4426 CO₂ und 0,1038 H₂O.

0,1950 g „ 28 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

0,2522 g „ 0,3450 BaSO₄.

*) Michaelis und Ruhl, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 476.

	Berechnet	Gefunden
C	50,00	49,87
H	4,76	4,76
N	16,66	16,77
S	19,04	18,63

Thionylorthotolyhydrazon, $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.NSO}$. Diese Verbindung ist abweichend von allen sonst untersuchten primären Thionylhydrazonen eine Flüssigkeit und zwar von gelber Farbe und eigenthümlichem geraniumartigem Geruch. Zur Reinigung wurde sie mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und nach dem Trocknen der Aether im Wasserbade (zuletzt im Vacuum) abdestillirt. Das Thionylorthotolyhydrazon hinterbleibt dann rein als schweres Oel.

0,312 g lieferten 0,4235 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
S	19,05	18,65

Thionylnaphtylhydrazone.

Das zur Darstellung dieser Verbindungen nöthige α - und β -Naphtylhydrazin wurde nach der Angabe von E. Fischer*) durch Diazotirung der Naphtylamine in stark saurer Lösung und Reduction mit Zinnchlorür in befriedigender Ausbeute erhalten.

Thionyl- α -Naphtylhydrazon, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH.N:SO}$. Man erhält die Verbindung durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. in Aether suspendirte Base. Da das salzsaure Naphtylhydrazin von Wasser nicht aufgenommen wird, filtrirt man die ätherische Flüssigkeit ab, wäscht mit Aether nach und destillirt diesen zuletzt ab. Das Hydrazon hinterbleibt dann als gelbrothe Masse, die mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in heissem gelöst wird. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbrothe Blättchen aus, welche nochmals aus Alkohol umkrystallirt und im Vacuum-Exsiccator getrocknet bei 100° schmelzen.

0,3082 lieferten 0,3514 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
S	15,68	15,67

*) Diese Annalen **232**, 236.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Naphtylhydrazin lässt sich das Hydrazon nicht erhalten, sehr leicht und glatt vermittelt Thionylanilin.

Thionyl- β -Naphtylhydrazon, β -C₁₀H₇NHN:SO, wird wie die α -Verbindung unter Anwendung von β -Naphtylhydrazin dargestellt und krystallisirt aus heissem Alkohol in gelbrothen Nadeln, die bei 136—139° unter Zersetzung schmelzen.

0,2236 g lieferten 0,2538 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	15,68	15,62

Auch dieses Hydrazon lässt sich nicht vermittelt Schwefeldioxyd, leicht mit Thionylanilin erhalten.

2. Die Thionylverbindungen der secundären unsymmetrischen Hydrazine.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verfährt man ganz wie bei derjenigen der primären Thionylhydrazone, indem man 3 Mol. des secundären Hydrazins in dem zehnfachen Volum wasserfreien Aethers oder Benzols löst und 1 Mol. gleichfalls mit Aether verdünntes Thionylchlorid allmählich hinzufügt. Nach beendeter Reaction versetzt man mit Wasser, um das salzsaure Hydrazin zu lösen oder filtrirt von diesem ab und destillirt von dem ätherischen Filtrat den Aether ab. Das zurückbleibende Hydrazon wird, wenn flüssig, mit Wasserdämpfen destillirt, wenn fest, aus Alkohol umkrystallisirt.

Schwefeldioxyd wirkt weder gasförmig auf das erhitzte, verdünnte oder unverdünnte secundäre Hydrazin ein, noch wenn es als Flüssigkeit mit letzterem im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt wird. In allen Fällen blieb das Hydrazin ganz unverändert.

Thionylanilin wirkt dagegen auf die essigsäure Lösung der secundären Hydrazine sehr leicht und glatt ein, sodass auch die Thionylhydrazone der secundären Hydrazine am besten auf diese Weise dargestellt werden.

Thionylmethylphenylhydrazon, $C_6H_5NCH_3NSO$. Da uns von dem α -Methylphenylhydrazin, $C_6H_5NCH_3NH_2$, keine erheblichen Mengen zur Verfügung standen, so haben wir dies Hydrazon nur vermitteltst Thionylanilin dargestellt. Es wurden zu diesem Zwecke 5 g der Base in verdünnter Essigsäure gelöst, dazu etwas mehr wie die berechnete Menge Thionylanilin hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit tüchtig geschüttelt. Das Hydrazon schied sich dann in kleinen, zu Klumpen zusammengeballten gelben Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser längere Zeit gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte das Hydrazon in kleinen, schwefelgelben Nadeln, die bei 77^0 schmelzen.

0,3446 g lieferten 0,4812 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	19,05	19,07

In seinem Verhalten entspricht das Thionylmethylphenylhydrazon ganz dem Thionylphenylhydrazon. Von Alkalien wird es leicht und glatt in Methylphenylhydrazin und schwefligsaures Natrium übergeführt.

Thionyläthylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_2H_5NSO$. Diese schon von Einem*) von uns früher beschriebene Verbindung bildet ein gelbes Oel von angenehmem aromatischen Geruche.

0,3574 g lieferten 0,4499 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	17,58	17,30

Thionylisobutylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_4H_9N:SO$. Das Hydrazon wurde durch Schütteln einer essigsauren Lösung von Isobutylphenylhydrazin mit Thionylanilin erhalten, wobei es sich in feinen, gelben Tropfen ausscheidet. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasserdämpfen destillirt und dem Destillat wiederum mit Aether entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Vertreiben des Aethers im Vacuum hinterblieb das reine Hydrazon als eine ölige, gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem penetranten Geruche.

*) Michaelis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2231.

0,2496 g lieferten 0,2690 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	15,23	14,82

Thionylbenzylphenylhydrazon, C₆H₅NC₇H₇NSO. Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylphenylhydrazin wurde in einer Benzollösung vorgenommen; unter reichlicher Bildung des salzsauren Salzes der Base entsteht das Hydrazon, welches in Benzol gelöst bleibt. Nachdem der Kolbeninhalt mit Wasser und etwas Salzsäure geschüttelt war, um das salzsaure Salz und Spuren der freien Base zu entfernen, wurde die Benzolschicht abgehoben, das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt und die zurückgebliebene gelbe krystallinische Masse in heissem Ligroin gelöst; beim Erkalten und langsamen Verdunsten schied sich das Hydrazon in gelben, dicken Prismen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 65° schmolzen.

0,2564 g lieferten 0,6000 CO₂ und 0,1230 H₂O.

0,2284 g „ 24 cem Stickgas bei 24° und 747 mm Druck.

0,3082 g „ 0,2885 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	63,93	63,80
H	4,91	5,32
N	11,47	11,57
S	13,11	12,85

Thionyläthylphenylhydrazon, C₂H₄(NC₆H₅NSO)₂. — Das Aethylenphenylhydrazin, das nach der Methode von Michaelis und Burchard*) erhalten wurde, liefert sowohl mit Thionylchlorid wie mit Thionylanilin leicht das entsprechende Thionylhydrazon, in welchem sich also zwei Thionylreste befinden. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen, welche bei 121 — 123° schmelzen.

0,1474 g lieferten 0,2036 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	19,15	18,92

*) Diese Annalen **254**, 115.