

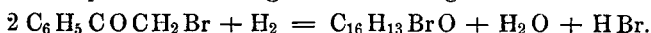
- I. 0.2185 g Substanz gaben 0.5031 g Kohlensäure und 0.0975 g Wasser.
 II. 0.2331 g Substanz gaben 0.1455 g Bromsilber.
 III. 0.246 g Substanz gaben 0.1506 g Bromsilber.
 IV. 0.2504 g Substanz gaben 0.1551 g Bromsilber.

	I.	Gefunden		IV.	Ber. für $C_{16}H_{13}BrO$
		II.	III.		
C	63.79	—	—	—	63.78 pCt.
H	4.96	—	—	—	4.32 »
Br	—	26.56	26.05	26.35	26.57 »

Die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{16}H_{13}BrO$.

Die Substanz reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, enthält demnach wahrscheinlich das Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung. Gegen Reductionsmittel erwies sich der Körper recht beständig. Nur durch Behandlung desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung gelang es, das Bromatom zu eliminiren. Es resultirte ein farbloser dicker Syrup, der weder destillirt, noch in kry stallinische Form gebracht werden konnte.

Beim Erhitzen des bromhaltigen Körpers mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor tritt Verharzung ein. Ein weiteres Stadium der neuen Verbindung musste wegen Mangel an Material aufgegeben werden. Soviel lässt sich aber wohl behaupten, dass an der Bildung dieser Substanz das Bromacetophenon allein theilhaft ist. Wir denken uns diesen Nebenprocess nach folgender Gleichung verlaufend:

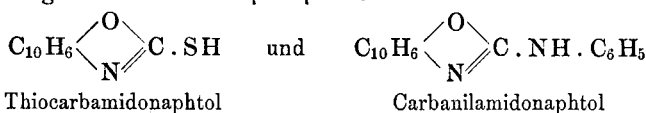


574. P. Jacobson und V. Schenke:

Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbindungen und Hydrazone.

(Eingegangen am 11. December.)

Die Versuche, welche wir im Folgenden mittheilen wollen, schliessen sich an die Untersuchung des Einen von uns über den Verlauf der Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzolazo- β -Naphtol¹⁾ an. In dieser Reaction war die Bildung zweier Anhydroverbindungen des α -Amido- β -naphtols:



¹⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 414.

beobachtet worden; ihre Entstehung wurde derart interpretirt, dass unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs eine Sprengung der Azo-gruppe:



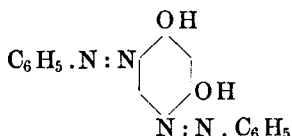
angenommen wurde, welche die Bildung eines Senföls $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{N} \\ \text{CS} \end{array}$

herbeiführt, das sich sofort zu der Anhydroverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N} \\ \text{C} \end{array} \text{SH}$

umlagert. Von letzterer bleibt nur ein geringer Theil unverändert; der grössere Theil tritt mit dem vorher abgespaltenen Reste: $=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wieder in Reaction, es entsteht unter Schwefelabscheidung das Carb-

anilamidonaphtol: $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N} \\ \text{C} \end{array} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Wir haben nun die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Benzol-azo-derivate einiger anderer Phenole untersucht, welche die für einen analogen Reactionsverlauf nothwendige Bedingung — den Eingriff der Benzol-azo-gruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe — erfüllen. Zu dieser Prüfung diente uns das Benzol-azo-*p*-Kresol, das Benzol-azo-*ps*-Cumenol und endlich das symmetrische Benzol-disazo-resorcin, welches letzteres die erforderliche Combination der Benzolazogruppe und Hydroxylgruppe zweimal enthält¹⁾:



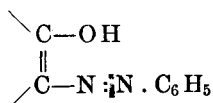
Bei der Auswahl dieser drei Verbindungen bestimmte uns einerseits ihre leichte Zugänglichkeit, andererseits der Umstand, dass eine derselben — das Cumenolderivat — mit dem Benzol-azo- β -naphtol die Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien gemein hat²⁾, während die beiden anderen im Gegensatz dazu alkalilöslich sind und demnach vielleicht auch gegen Schwefelkohlenstoff sich andersartig verhalten konnten. Es wurde indess in allen Fällen eine Umsetzung erzielt, welche vollkommen dem am Benzol-azo- β -naphtol beobachteten Reactionsverlauf entsprach; und es verhalten sich demnach die alkalilöslichen Benzol-

¹⁾ Vergl. v. Kostanecki, diese Berichte XXI, 3115.

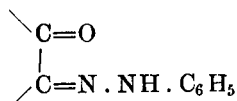
²⁾ Vergl. Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVII, 885.

azo-derivate des *p*-Kresols und Resorcins gegen Schwefelkohlenstoff genau ebenso wie die in verdünnten Alkalien nicht löslichen Derivate des β -Naphthols und *ps*-Cumenols.

Alle diese bisher erwähnten Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenole, und sie sollten bei normalem Verlauf dieser Reaction die Atomgruppierung:



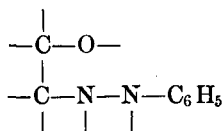
enthalten. Ob sie wirklich dementsprechend als Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, ist indessen bekanntlich zweifelhaft. Die Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien, welche einige von ihnen auszeichnet, scheint sogar jene Auffassung geradezu auszuschliessen. Diese Zweifel werden bestärkt durch die frappirende Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche man an Verbindungen beobachtet, die ihrer Entstehung zufolge die isomere Atomgruppierung:



enthalten sollten, — an den Hydrazonen der Orthochinone. Jeder, der das Benzol-azo- β -naphthol und das Hydrazon des β -Naphtochinons in Händen hat, dürfte sich der Ansicht von Zincke und Binde-waldt¹⁾ zuneigen, dass diese beiden Verbindungen nur Stellungs-Isomere, nicht aber Angehörige verschiedener Körperklassen sind.

In Rücksicht auf diese Verhältnisse schien es uns von Interesse, die Schwefelkohlenstoff-Reaction auch bei den Hydrazinverbindungen einiger Orthochinone zu erproben. Wir wandten zu dem Versuche die Hydrazone des β -Naphtochinons und Phenanthrenchinons an und fanden, dass sie sich gegen Schwefelkohlenstoff völlig gleichartig verhalten, wie die erwähnten Phenolazoderivate.

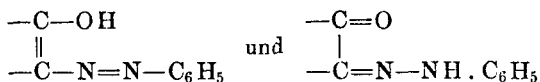
Dieser Befund legt auf's Neue die Vermuthung nahe, dass die Bindungsverhältnisse des diesen Verbindungen gemeinsamen Complexes:



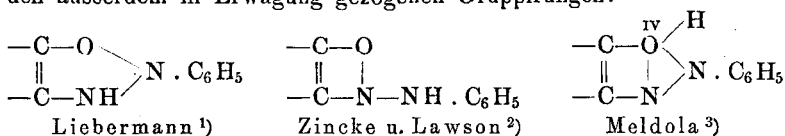
in allen Fällen die gleichen seien, obwohl bei normalem Verlauf ihrer

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3032.

Bildungsreactionen die Phenolazoderivate einerseits und die Chinonhydrazone andererseits die verschiedenartigen Gruppen:



enthalten sollten. Wir möchten die Gleichartigkeit in dem Verhalten der aus andersartigen Reactionen hervorgehenden Verbindungen hervorheben, ohne indess die Schwefelkohlenstoff-Reaction zu einer Erörterung der Frage zu benutzen, welche von den schon erwähnten und den ausserdem in Erwägung gezogenen Gruppierungen:

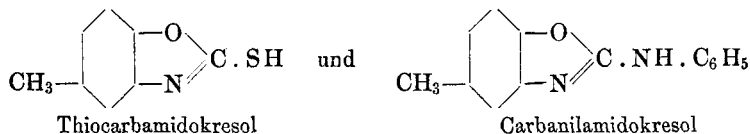


als wirklich in den Molekülen der fraglichen Verbindungen bestehend anzunehmen sei. Die Reaction erfordert eine zu hohe Temperatur, um als Grundlage zur Auswahl zwischen diesen so subtile Bindungsunterschiede aufweisenden Formeln dienen zu können.

Vor der Beschreibung der in den einzelnen Fällen erhaltenen Reactionsproducte sei noch erwähnt, dass stets auf 1 Theil der Azoverbindung bzw. des Hydrazons 2—3 Theile Schwefelkohlenstoff zur Anwendung kamen. Bei allen Verbindungen, welche durch Eintritt einer Benzolazo- (bzw. Phenylhydrazin-) Gruppe entstehen, begann die Einwirkung erst oberhalb 190° und es erwies sich vortheilhaft, die Temperatur nicht über 210° zu steigern. Das durch Eintritt zweier Benzolazogruppen entstehende Resorcinderivat dagegen wurde schon bei 150—155° vollständig umgewandelt; die Reaction verlief indess hier bei Weitem nicht so glatt, wie in den übrigen Fällen. — Das Erhitzen der Reactionsröhren wurde in allen Fällen etwa 8 Stunden lang fortgesetzt.

I. Schwefelkohlenstoff und Benzol-azo-*p*-Kresol.

Die Reactionsröhren enthielten neben einer bräunlichen Lösung einen schmutzig gefärbten Krystallanschuss, welcher sich wieder als ein Gemisch der beiden Reactionsproducte:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2863.

²⁾ Diese Berichte XX, 2903.

³⁾ Philosophical Magaz. 1888, II, 411.

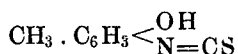
erwies. Die Verarbeitung war in diesem wie in den noch zu beschreibenden Beispielen im Allgemeinen die gleiche, wie sie für die Reaction mit dem Benzol-azo- β -naphtol angegeben ist. Die Ausbeute betrug etwa 20—30 pCt. an der schwefelhaltigen, etwa 50 pCt. an der schwefelfreien Verbindung — berechnet auf die angewendete Menge des Azokörpers.

Thiocarbamidokresol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sternförmig angeordnete Nadeln erscheinen, schmilzt bei 216—217° und ist in Alkohol schon in der Kälte, in Eisessig und Benzol in der Wärme leicht löslich.

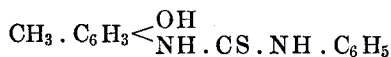
Ber. für C ₈ H ₇ NOS	Gefunden
N 8.48	8.36 pCt.
S 19.39	19.48 »

Verschiedene Versuche, die Verbindung, welche nach obiger Formel eine Sulfhydrylgruppe enthält, in das entsprechende Disulfür überzuführen, blieben erfolglos. Die alkalische Lösung giebt mit Kaliumferricyanid keinen Niederschlag, die alkoholische Lösung entfärbt nicht Jodlösung; die Einwirkung von Jod auf das mit ammoniakalisch-alkoholischer Silberlösung hergestellte Silbersalz regenerirte nur die ursprüngliche Verbindung; auch durch Behandlung des Natriumsalzes mit Jod in alkoholischer Lösung wurde nicht die Abscheidung eines Disulfürs erzielt.

Der negative Ausfall dieser Versuche musste dazu führen, auch die Constitution eines Oxytolylsenföls:

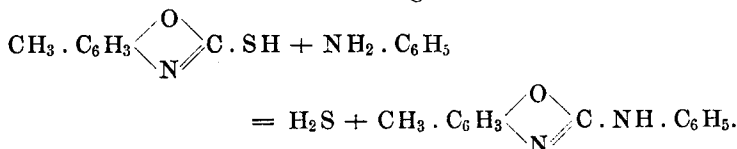


für die Verbindung in Erwägung zu ziehen. In diesem Falle war in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sonst Senföle aromatische Amine fixiren, zu erwarten, dass Anilin schon bei niederen Temperaturen unter Bildung des Thioharnstoffs:



einwirken würde. Es zeigte sich indess, dass die Verbindung mit Anilin weder bei achttägigem Stehenlassen in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade reagirte. Als sie indess mit alkoholischer Anilinlösung im Rohr auf 180° erhitzt wurde, erfolgte — ebenso wie beim Thiocarbamidophenol und Thiocarbamidonaphtol und den weiter unten

in dieser Mittheilung besprochenen analogen Verbindungen — unter Schwefelwasserstoffaustritt die Bildung von Carbanilamidokresol:



Wir halten daher die Formel eines Thiocarbamidokresols für die Verbindung trotz der mangelnden Neigung zur Bildung eines Disulfürs für die richtige.

Carbanilamidokresol. Für die Reindarstellung dieser Verbindung konnte ein bequemerer Weg eingeschlagen werden als für die Reinigung des entsprechenden Naphtolderivats, da sie letzterem gegenüber eine grössere Basicität besitzt. Sie wurde dem Rohproducte durch Digestion mit warmer, mässig concentrirter Salzsäure entzogen; aus der salzsauren Lösung scheidet sie sich theilweise schon beim Erkalten (wohl als ein nicht luftbeständiges Chlorhydrat) ab, ein beträchtlicher Theil wird indess erst beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak ausgefällt.

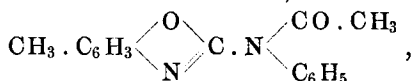
Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, stellt diese Base lange farblose Nadeln dar; sie schmilzt bei 205—206° und löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	75.00	74.71 pCt.
H	5.36	5.71 »
N	12.50	12.43 »

Ihr Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$, welches aus alkoholischer Lösung als schwerer krystallinischer, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag ausfällt, schmilzt bei 216—217°.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	50.55	50.61 pCt.
Basis	49.45	49.52 »
	100.00	100.13 pCt.

Das Acetylcarbanilamidokresol,

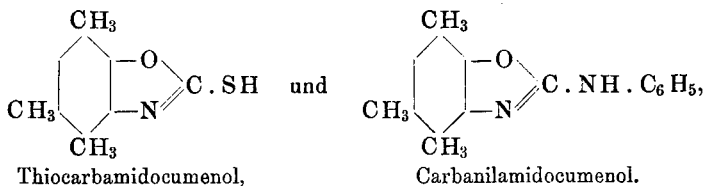


wurde durch einstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden farblosen Nadeln und schmilzt bei 86—87°.

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	71.82 pCt.
H	5.26	5.48 »
N	10.53	10.63 »

II. Schwefelkohlenstoff und Benzolazo-*ps*-cumenol.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das von Liebermann und v. Kostanecki beschriebene Benzolazo-*ps*-cumenol¹⁾ erzeugt die beiden Anhydroverbindungen:

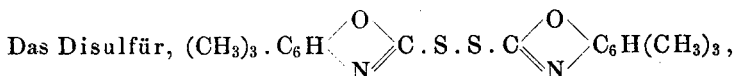


Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches war genau die gleiche, wie sie für das Benzolazo- β -Naphtol angegeben ist. Die Thioverbindung, welche in den anderen Beispielen nur in relativ geringen Mengen erhalten wurde, bildet hier einen beträchtlichen Antheil der Reaktionsproducte.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass durch die Entstehung obiger Körper zum ersten Mal der Nachweis erbracht ist, dass das dem Benzolazo-*ps*-cumenol entsprechende Amidocumenol zur Bildung von Anhydroverbindungen befähigt und demnach ein Orthoderivat ist. Die freilich wohl schon bisher allgemein gemachte Annahme, dass auch bei dem *ps*-Cumenol die Benzolazogruppe, wie stets bei besetzter Parastellung, die Orthostellung zur Hydroxylgruppe aufsucht, erhält dadurch eine sichere Stütze.

Thiocarbamidocumenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 252—253° und ist in kaltem Alkohol leicht, in Eisessig etwas schwerer löslich.

Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NSO	Gefunden
N 7.26	7.24 pCt.
S 16.61	16.83 »



wurde durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Thiocarbamidocumenols in alkoholischer Lösung erhalten; die Abscheidung desselben beginnt sofort, doch ist es zweckmässig, zur Vollendung derselben das Gemisch 24 Stunden stehen zu lassen. Das Disulfür fällt in gelblichen, mikroskopischen Prismen aus; es ist selbst in heissem Alkohol fast unlöslich, leichter löslich in heissem Eisessig; Benzol und Chloroform lösen es schon in der Kälte. Aus letzterem Lösungsmittel kommt es in farblosen, prismatischen Krystallen heraus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 886.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2S_2O_2$	Gefunden
N 7.31	7.29 pCt.
S 16.69	16.83 »

Dieses Disulfür zeigt eine ähnlich leichte Reducirbarkeit, wie sie der Eine von uns (beim Disulfür des Phenylsulfurethans¹⁾) beobachtet hat. Kocht man es mit schwacher alkoholischer Kalilauge nur wenige Augenblicke auf, so geht es in Lösung und ist nun zu dem Kalisalz des Thiocarbamidocumenols reducirt; denn beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt keine Trübung ein, auf Zusatz von Säuren aber scheidet sich jetzt das Thiocarbamidocumenol ab.

Carbanilamidocumenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen, breiten Nadeln, aus Chloroform in Prismen. Es schmilzt bei 145°.

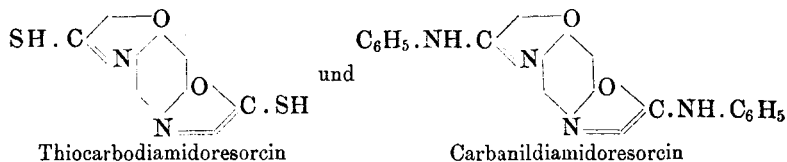
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 76.12	76.05 pCt.
H 6.32	6.56 »
N 11.21	11.01 »

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_2O, C_6H_3N_3O_7$, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zur Ausfällung und Reinigung der Base — in derselben Weise wie beim Carbanilamidonaphtol — benutzt wurde, bildet schöne, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°.

	Berechnet	Gefunden
Basis	52.40	52.55 pCt.
Pikrinsäure	47.60	47.54 »
	100.00	100.09 pCt.

III. Schwefelkohlenstoff und symmetrisches Benzol-disazoresorcin.

Dass die Reaction in diesem Falle bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (150,—155°), aber weniger glatt als sonst verläuft, ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden. Die Umsetzungsproducte zeigen keine Neigung zur Krystallisation; während die Reactionsröhren in allen anderen Fällen einen Krystallanschuss enthielten, fand sich hier neben der gelbbraunen Lösung nur ein dunkelgefärbter, an der Rohrwand fest anhaftender amorpher Absatz. Auch durch die weitere Reinigung konnten die complex constituirten Producte dieser Reaction:



¹⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1813.

nicht in krystallisirter Form erhalten werden; sie wurden in amorphem Zustand analysirt.

Das Thiocarbodiamidoresorcin wurde dem Rohproduct durch Digestion mit verdünnter Natronlauge entzogen, durch oft wiederholtes Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Mineralsäure, endlich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Es wurde als amorphes, gelblich weisses Pulver erhalten, das bei etwa 250° sich zu schwärzen beginnt und gegen 270° unter Zersetzung schmilzt; in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

Ber. für $C_8H_4N_2S_2O_2$	Gefunden
S 28.57	28.64 pCt.
N 12.50	12.84 »

Das Vorliegen des Thiocarbodiamidoresorcins wird durch diese analytischen Zahlen ebenso wie durch das Verhalten der Substanz erwiesen. Mit alkoholischer Anilidlösung auf 180° erhitzt, lieferte sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoff die unten beschriebene Carbanilverbindung; beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Jodlösung scheidet sich sofort das Disulfür als ein selbst in heissem Alkohol fast unlöslicher Niederschlag ab.

Das Carbanildiamidoresorcin konnte in Folge seiner verhältnissmässig erheblichen Basicität dem alkaliumlöslichen Theile des Rohproductes der Reaction durch heisse, mässig concentrirte Salzsäure entzogen werden. Es wurde durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt und als farbloses amorphes Pulver erhalten, das sich oberhalb 240° zu zersetzen beginnt und oberhalb 270° unter völliger Zersetzung schmilzt.

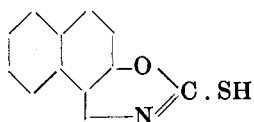
Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_2$	Gefunden
C 70.11	70.26 pCt.
H 4.10	4.40 »
N 16.42	16.21 »

Wie alle in den analogen Reactionen erhaltenen Carbanilverbindungen von Orthoamidophenolen, ist es durch die Eigenschaft charakterisirt, ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat zu bilden. Dasselbe stellt einen hellgelben, voluminösen, amorphen Niederschlag dar und zersetzt sich oberhalb 240° . Da die Base die salzbildende Gruppe zweimal enthält, so war vorauszusehen, dass ein Molekül derselben mit zwei Molekülen Pikrinsäure zusammentreten würde; die Analyse bestätigte die Formel $C_{20}H_{14}N_4O_2, 2C_6H_3N_3O_7$.

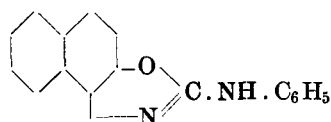
	Berechnet	Gefunden
Basis	42.76	42.86 pCt.
Pikrinsäure	57.24	57.20 »
	100.00	100.06 pCt.

IV. Schwefelkohlenstoff und β -Naphtochinonhydrazon.

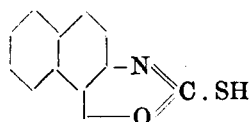
Die Reaction bot bei der Anwendung auf diese Verbindung genau das gleiche Bild wie bei ihrer Durchführung an dem isomeren Benzolazo- β -naphtol. Es entstehen in beiden Fällen die Anhydroverbindungen der entsprechenden Amidonaphtole in fast denselben Mengenverhältnissen. Da nun das Benzolazo- β -Naphtol durch Reduction das α -Amido- β -naphtol, das Hydrazon des β -Naphtochinons dagegen das β -Amido- α -Naphtol¹⁾ liefert, so sind die früher beschriebenen Umsetzungsproducte des Benzolazo- β -Naphtols durch die Formeln:

Thiocarbamido- β -naphtol.

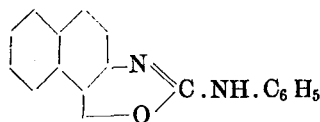
und

Carbanilamido- β -naphtol.

auszudrücken, während den isomeren, jetzt zu beschreibenden Reactionsproducten des Naphtochinonhydrazons die Formeln:

Thiocarbamido- α -naphtol

und

Carbanilamido- α -naphtol

zukommen.

Das Thiocarbamido- α -naphtol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 259—260° und ist in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich.

Ber. für $C_{11}H_7ONS$

S 15.94

N 6.98

Gefunden

16.01 pCt.

6.95 „

Aus der alkalischen Lösung scheidet Kaliumferricyanid das Disulfür als krystallinischen, in Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlag ab.

Carbanilamido- α -naphtol wurde durch Vermittlung seines Pikrats, dann durch mehrfache Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt und endlich aus Chloroform in farblosen Nadelchen erhalten. Es schmilzt bei 232—233° und ist in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$

C 78.45

H 4.62

N 10.76

Gefunden

78.31 pCt.

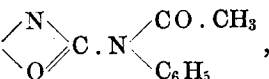
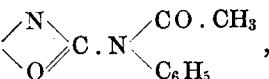
4.79 „

10.87 „

¹⁾ Zincke und Rathgen, diese Berichte XIX, 2483.

Das Pikrat, $C_{17}H_{12}N_2O$, $C_6H_3N_3O_7$, bildet einen schweren, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Niederschlag und schmilzt bei $213-214^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
Basis	53.16	53.44 pCt.
Pikrinsäure	46.84	46.67 »
	100.00	100.11 pCt.

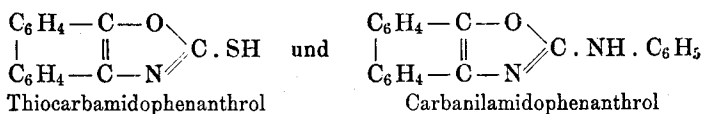
Acetylcabanilamido- α -naphtol, $C_{10}H_6$ ,
 $C_{10}H_6$ ,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, mattglänzenden, schmalen Tafeln und schmilzt bei $104-105^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.48	75.35 pCt.
H	4.65	4.83 »
N	9.30	9.54 »

V. Schwefelkohlenstoff und Phenanthrenchinonhydrazon.

Die Producte dieser Reaction:



können aus dem Reaktionsgemisch in derselben Weise isolirt werden, wie die analogen Verbindungen in den übrigen Fällen.

Die Carbanilverbindung, zu deren Reinigung sich wieder die Umwandlung in das Pikrat als vortheilhaft erwies, wurde in sehr reichlicher, die schwefelhaltige Verbindung nur in äusserst geringer Menge erhalten. Erwähnt muss ferner werden, dass in diesem Falle noch ein anderes Reactionsproduct sich in unbedeutender Quantität bildet, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol und Eisessig leicht von obigen Verbindungen trennen lässt. Kocht man den in den Reactionsröhren abgeschiedenen Krystallanschluss mit Alkohol aus, so bleibt es ungelöst zurück, es löst sich leicht in heissem Xylol und scheidet sich daraus beim Erkalten in hübschen, schwach gelb gefärbten Kryställchen aus. Die Verbindung ist schwefelfrei; sie schmilzt erst oberhalb der Thermometergrenze; ihre Analyse lieferte die Zahlen: 84.10 pCt. C, 4.32 pCt. H und 3.70 pCt. N, aus welchen sich die Formel $C_{28}H_{17}NO_2$ (berechnet 84.16 pCt. C, 4.27 pCt. H und 3.52 pCt. N) ableiten lässt. Eine Bestätigung derselben durch eine nähere Untersuchung musste wegen der geringen verfügbaren Quantität unterbleiben; immerhin darf aus dem Analysenresultat gefolgert

werden, dass mindestens 2 Moleküle Phenanthrenchinon an der Bildung dieser Verbindung sich betheiligen.

Das Thiocarbamidophenanthrol bildet sich, wie bereits erwähnt, nur in sehr geringen Mengen. Da es wenig Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde es zur Vermeidung von Substanzverlust nach mehrmaligem Umlösen in Alkali und Fällen mit Säure nur noch einmal in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder gefällt und direct, obwohl ein amorphes farbloses Pulver darstellend, der Schwefelbestimmung unterworfen.

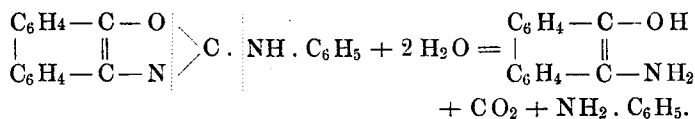
Ber. für $C_{15}H_9NSO$	Gefunden
S 12.76	12.82 pCt.

Durch einige Reactionen konnte an dem Rest der in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Substanz noch ein analoges chemisches Verhalten, wie an den übrigen Thiocarbamidophenolen constatirt werden. Beim Erhitzen mit alkoholischer Anilinlösung auf 180° fand unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung Bildung des Carbanilamidophenanthrols statt. In der alkalischen Lösung erzeugt Kaliumferricyanid einen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus büschelförmig angeordneten Nadeln bestehend erweist, offenbar das entsprechende Disulfür.

Carbanilamidophenanthrol wurde aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten, zu Rosetten angeordneten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei $192-193^\circ$ und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

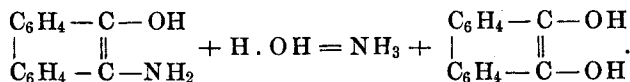
Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 81.25	81.19 pCt.
H 4.52	4.64 »
N 9.06	9.17 »

Zur Bestätigung der Constitution wurden einige Spaltungsversuche angestellt; es war ein Zerfall in Anilin, Kohlensäure und Amidophenanthrol zu erwarten.



Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 180° wurde zwar reichlich Anilin abgespalten, aber der grösste Theil der Substanz verharzte. Eine glatte Spaltung wurde dagegen beim Erhitzen mit starkem alkoholischen Kali auf $190-195^\circ$ erzielt; als Producte derselben wurden Anilin und Hydrophenanthrenchinon constatirt; das wohl primär

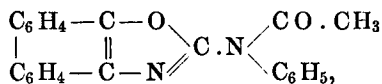
gebildete Amidophenanthrol wird demnach durch das Alkali gleich weiter in Ammoniak und Hydrophenanthrenchinon zerlegt.



Das Pikrat des Carbanilamidophenanthrols $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ist ein aus mikroskopischen prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag und schmilzt unter Dunkelfärbung bei $235-236^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
Basis	57.51	57.33 pCt.
Pikrinsäure	42.49	42.44 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.77 pCt.

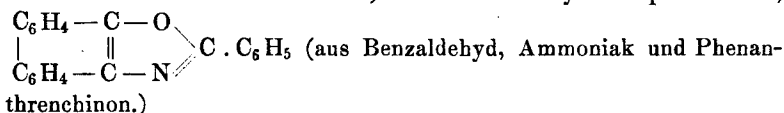
Acetylcarbanilamidophenanthrol,



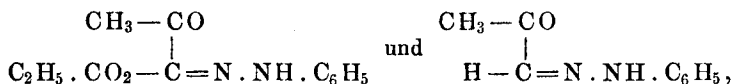
krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei $163-164^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
C	78.37	78.25 pCt.
H	4.56	4.68 »
N	7.98	7.99 »

Die beschriebenen Verbindungen stehen als Derivate des Amidophenanthrols den Körpern nahe, welche Japp und Wilcock¹⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak auf Phenanthrenchinon erhalten haben, z. B. dem Benzenylamidophenanthrol,

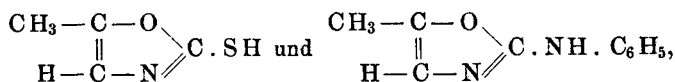


Nachdem sich die Hydrazone der Orthochinone als einer glatten Umwandlung durch Schwefelkohlenstoff fähig gezeigt hatten, lag es nahe, die sogenannten gemischten Azoverbindungen, welche neuerdings als Hydrazone von Orthodiketonen bzw. Ketoaldehyden erkannt sind, wie den Benzolazoacetessigester und das Benzolazoacetone:



¹⁾ Journ. Soc. 37, 668; 39, 225.

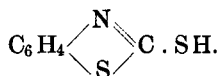
der Einwirkung desselben Agens zu unterwerfen. Bei analogem Reactionsverlauf war die Entstehung von Derivaten des Oxazols, z. B. aus Benzolazoacetone die Entstehung der Verbindungen:



zu erwarten. In diesen Fällen aber konnte bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs nicht eine solche Umsetzung constatirt werden. Der Benzolazoacetessigester blieb selbst bei 220° durch Schwefelkohlenstoff fast unverändert; das Benzolazoacetone reagirte zwar bei niederen Temperaturen (schon zwischen 140 und 150°), aber aus dem harzigen Reactionsproducte konnten nicht Verbindungen obiger Zusammensetzung isolirt werden.

Die Beobachtung der im Vorstehenden an mehreren Beispielen erörterten Reaction hat noch zu einigen weiteren Versuchen Anregung gegeben. Es wurden Para-Oxyazoverbindungen, wie Oxyazobenzol und Benzol- α -Naphthol, der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt; auch diese Verbindungen werden beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—200° völlig verändert, aber die harzige Beschaffenheit der Reactionsproducte hat von einer näheren Untersuchung der Umsetzung abgeschreckt.

Die Azokohlenwasserstoffe sind gegen Schwefelkohlenstoff bedeutend beständiger als die Oxyazoverbindungen. Das Azobenzol wird noch bei 250° von Schwefelkohlenstoff nicht verändert, es bedarf längeren Erhitzens auf 280—300°, um eine Umsetzung zu erzielen. Dann aber verläuft dieselbe ziemlich glatt, es entsteht in reichlicher Menge die von A. W. v. Hofmann¹⁾ beschriebene Verbindung:



Ueber diesen eigenthümlichen Process sollen demnächst eingehendere Mittheilungen gemacht werden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1789.