

Nach Schluss der vorliegenden Arbeit habe ich gefunden, dass Pisani¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der freien und gebundenen schwefligen Säure neben Schwefelsäure angegeben hat, welche auf der Titrirung mit Jod und nachherigen Titrirung mit Natronlauge beruht, wo man mithin ebenfalls die entstandene Jodwasserstoffsäure titirt²⁾.

Obwohl Pisani einen ganz anderen Zweck verfolgte als durch die vorliegende Arbeit angestrebt wird, so möchte ich doch wegen der principiellen Aehnlichkeit beider Methoden auf die Arbeit Pisani's hinweisen.

Bielitz, im Februar 1887.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

123. Otto N. Witt: Ueber eine neue Bildungsweise der Azine.
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. Januar.)

So einfach und glatt die Entstehung und Darstellung der complicirteren, vom Benzil und Phenanthrenchinon, sowie vom Isatin abstammenden Azine ist, so mühsam ist die Beschaffung grösserer Mengen der einfacheren Repräsentanten dieser interessanten Körperklasse. Abgesehen von dem Umstande, dass nur die verschiedenen, nicht allzu leicht zu beschaffenden Orthodiamine als Ausgangsmaterial der bis jetzt bekannten Darstellungsweisen dienen, leiden diese letzteren meist auch noch an dem Uebelstande sehr schlechter Ausbeuten. Von den beiden in der Naphtalinreihe anwendbaren Methoden liefert die ältere, von Hinsberg³⁾ angegebene, auf der Einwirkung von β -Naphtochinon beruhende, nur sehr kärgliche, die zweite, von mir ausgearbeitete (gemeinsame Oxydation des Diamins mit β -Naphtol) keineswegs befriedigende Resultate. Ich habe mich daher seit längerer Zeit bemüht, eine einfache und glatte Darstellungsmethode aufzufinden. Zu einer solchen schienen mir die leicht zugänglichen, vom β -Naphtylamin abgeleiteten secundären Basen ein vorzügliches Ausgangsmaterial zu bilden. In der That lassen sich dieselben auf verschiedene Weise in Azine überführen, am einfachsten jedoch durch eine Reaction, welche ich bereits im Jahre 1882 beobachtet hatte, ohne indessen dieselbe damals weiter zu verfolgen.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1881, 412.

²⁾ Beleganalysen wurden keine angegeben.

³⁾ Hinsberg, Diese Berichte XVIII, 1228.

Die von diesen secundären Aminen abstammenden Azofarbstoffe nämlich, mit deren Untersuchung ich mich damals beschäftigte, besitzen ausnahmslos die Eigenthümlichkeit, beim Kochen mit verdünnten Säuren sich zu zersetzen. Die dabei entstehenden gelben Flüssigkeiten enthalten nach beendeter Reaction einestheils das bei der Darstellung des Azofarbstoffes in Form einer Diazoverbindung zur Anwendung gekommene Amin, andernteils den der angewandten Secundärbase entsprechenden Azinkörper.

Die genannten Azokörper sind ausnahmslos schöne Farbstoffe. Die von mir 1882 dargestellten Glieder dieser Reihe beschränkten sich auf die Einwirkungsproducte der Diazobenzol- und Diazotoluolsulfonsäuren, auf Phenyl-, Toly- und Xylyl- β -Naphthylamin. Dieselben sind prachtvolle, färbekräftige, ponceaurothe Farbstoffe, deren Nuance mit steigendem Moleculargewichte gelblicher wird, einer Gesetzmässigkeit folgend, welche ich für alle secundären Amidoazokörper bestätigt gefunden habe. Trotz ihrer Schönheit sind diese Farbstoffe niemals in den Handel gekommen, da sie ausserordentlich lichtempfindlich sind. Namentlich durch directes Sonnenlicht werden sie ungemein rasch unter Gelbfärbung zersetzt, wie es scheint, unter Bildung der gleichen Producte, welche auch beim Kochen mit Säuren erhalten werden.

Bei meinen Versuchen bin ich von dem einfachsten dieser Körper, dem Sulfo-benzol-azo-Phenyl- β -Naphthylamin ausgegangen, und zwar benutzte ich einestheils ein völlig reines Präparat, welches ich aus Phenyl- β -Naphthylamin vom Schmelzpunkt 107.5—108° dargestellt hatte, andernteils ein aus käuflicher Base fabrikmässig bereitetes Product, für dessen Ueberlassung ich Herrn Dr. Leo Gans in Frankfurt a. M. an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

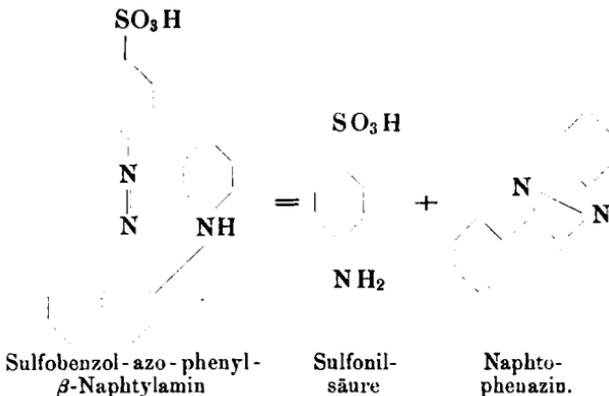
Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht am besten in der Weise, dass 22 g (1 Mol.) Phenyl-naphthylamin in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst und auf etwa 50° abgekühlt werden. In diese Lösung trägt man allmählich 18 g (1 Mol.) vollkommen reine, trockne Diazobenzolsulfonsäure ein, dann fügt man 7 g trocknes, reines Kaliumcarbonat in feinem Pulver hinzu. Alsbald bildet sich der Farbstoff und scheidet sich in Form schimmernder, blutrother Nadeln aus, welche abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol und Aetler nachgewaschen werden und sofort den reinen Farbstoff darstellen.

Derselbe löst sich äusserst leicht in Wasser. Wenn er von löslichen Mineralsalzen frei ist, so zeigen seine Lösungen ein sehr eigenthümliches Verhalten. Selbst in sehr verdünntem Zustande erstarren dieselben in der Kälte zu vollkommen durchsichtigen, rothen Gallerten. Das Calcium- und Baryumsalz des Farbstoffes sind schön krystallisirte, auch in siedendem Wasser völlig unlösliche Niederschläge. Auch das Anilinsalz ist in Wasser unlöslich. Aus den Salzen scheidet

Salzsäure die freie Farbstoffsäure als violettes Gerinnsel ab. Concentrirte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe.

Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung des Farbstoffes mit angesäuerter Zinnsalzlösung, so wird dieselbe entfärbt. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisirt salzsaures Phenylorthonaphtylendiamin in schönen weissen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln.

Durch mässig verdünnte Mineralsäuren wird der Farbstoff beim Kochen in der bereits angedeuteten Weise gespalten. Die Spaltung verläuft vollkommen quantitativ nach der Gleichung:



Der Versuch wird am Besten in nachfolgender Weise angestellt: 50 g des Farbstoffes werden in 500 ccm siedenden Wassers gelöst; zu der heissen Lösung lässt man unter fortwährendem Umschütteln 125 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst die freie Farbstoffsäure als theeriges Gerinnsel aus; dasselbe löst sich aber allmählich wieder auf und aus der klar gewordenen, orangegelben Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Sulfat der neuen Azinbase in zinnoberrothen Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen und alsdann durch Kochen mit Wasser zersetzt werden, wobei das Azin in weisslichen Krystallen gewonnen wird.

In der vom Rohproduct abfiltrirten Mutterlauge findet sich die Gesammtmenge der entstandenen Sulfanilsäure. Beim Eindampfen dieser Lauge scheidet sich die Sulfanilsäure in Form langer Nadeln ab, kann gesammelt und durch ihre bekannten Reactionen identificirt werden.

Bei dem weniger reinen Fabrikspräparat ist eine kleine Modification nothwendig; es gelingt hier nicht, den zunächst abgeschiedenen Theer völlig wieder in Lösung zu bringen. Die Flüssigkeit muss daher filtrirt werden. Das aus derselben krystallisirende Azinsulfat ist dunkel gefärbt und muss durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und gleichzeitig von einem in Alkalien löslichen Farbstoff befreit werden. Das

so erhaltene Azin ist dem aus reinem Farbstoff bereiteten gleich, seine Ausbeute aber ist wesentlich geringer, sie beträgt etwa ein Dritttheil des in Arbeit genommenen Farbstoffs.

Das Azin wird, behufs vollständiger Reinigung destillirt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt, wobei es sich in prächtigen glänzenden Nadeln und Prismen ausscheidet.

Das Naphtophenazin bildet völlig einheitliche Krystalle von citronengelber Farbe. Dieselben schmelzen bei 142.5° und sublimiren bei etwa 200° in langen flachen Nadeln. Bei einer über der Thermometergrenze liegenden Temperatur versiedet das Naphtophenazin ohne irgend welche Zersetzung. Beim Erstarren des flüssigen Destillats wird der Körper in hohem Grade elektrisch und kann erst nach längerer Zeit ohne Gefahr des Verstäubens gepulvert werden.

Das Naphtophenazin löst sich sehr leicht in heissem, wenig in kaltem Benzol; sehr schwer in Alkohol und Aether.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde sowohl an einem aus Benzol krystallisirten und bei 130° getrockneten (A) als auch an einem destillirten Präparat (B) ermittelt:

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2$	Gefunden				pCt.
	A		B		
	I.	II.	III.	IV.	
C	83.48	83.06	—	83.01	—
H	4.35	4.78	—	4.49	—
N	12.17	—	12.39	—	12.65
	100.00.				

Concentrirte Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung citronengelb, bei sehr starker Verdünnung trübt sie sich unter Abscheidung der freien Base.

Das Naphtophenazin bildet mit Säuren Salze, welche durch Wasser mehr oder weniger rasch zersetzt werden und sich daher der Analyse entziehen. Schon Eisessig löst die Base unter Gelbfärbung, die Mineralsäuren aber liefern wohl krystallisirbare Salze, welche sich durch einen eigenthümlichen Dimorphismus auszeichnen.

Es scheint mir nicht wahrscheinlich, dass die verschiedenen krystallisirenden Salze auch verschiedene Zusammensetzung haben, vielmehr glaube ich die Existenz je zweier Sulfate, Nitrate und Chlorhydrate darauf zurückführen zu müssen, dass sowohl das eine wie das andere Stickstoffatom des asymmetrischen Moleküls dieses Azins fünfwerthig werden und zur Salzbildung Veranlassung geben kann.

1. Sulfate. Je nach der Menge überschüssig zugesetzter Säure lässt sich entweder ein zinnoberrothes Sulfat in büschelig gestellten Nadeln oder ein granatrothes in derben Zwillingsprismen erhalten. Das erstere wird durch Wasser weit leichter zersetzt als das letztere. Beide lösen sich mit orangegelber Farbe in verdünnter Schwefelsäure.

2. Nitrate. Dieselben sind sehr schwer löslich. Das eine derselben bildet eigelbe, das andere ziegelrothe Nadelaggregate. Ihre Bildung ist unabhängig von der Concentration der Säure. Nicht selten finden sie sich gemischt neben einander. Eine solche Krystallisation ist gelb und roth gefleckt.

3. Chlorhydrate. Beim Auflösen des Azins in concentrirter Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, welche bald zu einem Brei rothgelber langer Nadeln erstarrt. Erhitzt man diesen Brei im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich langsam Warzen des zweiten Chlorhydrates abscheiden. Die aus diesen abgeschiedene Base liefert wieder das erste Chlorhydrat.

Alle diese Salze und namentlich die Sulfate lassen sich beliebig oft willkürlich in einander überführen.

Brom in Eisessiglösung wirkt auf Naphtophenazin nicht ein.

Rauchende Salpetersäure liefert ein krystallisirbares Nitroderivat.

Zinnsalz in salzsaurer Lösung liefert violette Nadeln des zugehörigen Hydrokörpers, welcher durch Eisenchlorid in die ursprüngliche Base zurückverwandelt wird. Essigsäureanhydrid verwandelt den Hydrokörper in ein harziges Acetylderivat von weisslich gelber Farbe.

Eine Sulfosäure entsteht aus dem Azin bei Anwendung rauchender Schwefelsäure.

Es schien mir von Interesse, das neue Azin mit den nach den bekannten älteren Methoden darstellbaren Naphtophenazinen zu vergleichen. Das zu diesem Zwecke nöthige Orthophenylendiamin wurde aus Orthonitrophenol nach der schönen Methode von Merz und Ris¹⁾ dargestellt.

Einwirkung von β -Naphtochinon auf Orthophenylendiamin.

Gleiche Moleküle β -Naphtochinon und Orthophenylendiamin wurden in 50 procentiger Essigsäure bei 0° zusammengebracht. Unter Verfärbung der Flüssigkeit entstand ein weisslicher, gelatinöser Niederschlag, welcher gesammelt, gewaschen, getrocknet, destillirt und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Durch die Krystallform des Azins, seinen bei 142° gefundenen Schmelzpunkt, sowie den Dimorphismus seiner Salze wurde dieses Azin mit dem aus Ponceau bereiteten als identisch erkannt.

Gemeinsame Oxydation von Orthophenylendiamin und β -Naphtol.

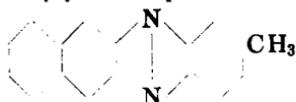
Durch diese Reaction habe ich²⁾ aus Orthotoluylenphendiamin ein von dem Hinsberg'schen³⁾ Tolunaphtazin verschiedenes Isomeres erhalten,

¹⁾ Merz und Ris, Diese Berichte XIX, 1749.

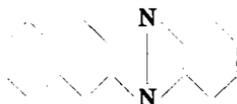
²⁾ Diese Berichte XIX, 914.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1228.

welches ich auf Grund einer in der Tolyreihe nicht ganz einwurfsfreien Erwägung für das β - β -Tolunaphtazin



ansprechen zu dürfen glaubte. War diese Erwägung richtig, dann musste in der gleichen Weise aus Orthophenylendiamin das β - β -Naphthophenazin



erhalten werden.

Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt. Aus gleichen Molekülen Orthophenylendiamin und β -Naphthol, welche in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium in theoretischer Menge oxydirt wurden, erhielt ich mit guter Ausbeute ein Azin, welches nach der Reinigung durch Krystallisation seines Sulfates, Destillation der aus diesem abgeschiedenen Base und Krystallisation derselben aus Benzol durch ihre Krystallform, ihren bei 142.5 liegenden Schmelzpunkt und den Dimorphismus sowie die Krystallform ihrer Salze als vollkommen identisch mit dem aus Sulfobenzolazo-Phenyl- β -naphthylamin erhaltenen Naphthophenazin erkannt wurde.

Die durch diesen Befund nothwendig gewordene Revision der isomeren Tolunaphtazine findet sich in der nachfolgenden Abhandlung besprochen.

Die hier beschriebene neue Bildungsweise der Azine aus secundären Amidoazokörpern bietet, abgesehen von der durch sie erleichterten Zugänglichkeit der Azine des Naphtalins, von zwei Gesichtspunkten aus allgemeines Interesse.

Einerseits zeigt sie, dass die Tendenz passender Reagentien zur Bildung des widerstandsfähigen Azinmoleküls eine so grosse ist, dass diese Bildung unter Angriff einer Orthostellung auch dann stattfindet, wenn die sonst mit Vorliebe aufgesuchte Parastellung frei ist, wie im Phenyl-naphthylamin. Es findet dadurch der von mir in meiner kürzlich veröffentlichten¹⁾ Hypothese der Saffraninbildung angenommene Angriff des Anilins in der Orthostellung eine neue Analogie.

Andererseits sind diese Versuche ein Beitrag zur Beantwortung der für die Farbenchemie wichtigen Frage: Was entsteht aus den Azokörpern, wenn sie durch andere als wasserstoffzuführende Agentien gespalten werden? Bei den vielen Reactionen, welche sich unter dieser gemeinsamen Definition zusammenfassen lassen, wird stets die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3123.

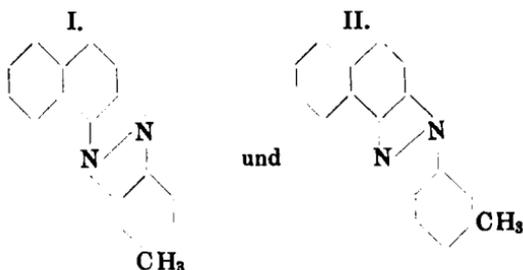
jenige Hälfte des Azokörpers, welche bei seiner Entstehung in Form einer Diazverbindung zur Verwendung kam, in Form des entsprechenden Amids wiedergefunden. Es ist ihr Wasserstoff zugeführt worden, welcher der anderen Hälfte entzogen wurde. Ueber die Art und Weise aber, wie diese Wasserstoffentziehung zu Stande kommt, an welchem Orte der Wasserstoff entzogen wird, wissen wir in den meisten Fällen noch sehr wenig. Die Beantwortung dieser Frage aber ist aufs innigste verknüpft mit der Frage nach der Constitution mehrerer wichtigen Farbstoffe.

Organisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin, im Februar 1887.

124. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren Tolunaphtazine und des Wollschwarz.

(Eingegangen am 3. März.)

Von den vier der Theorie nach denkbaren α - β -Tolunaphtazinen leiten sich zwei von dem bis jetzt allein bekannten 1, 3, 4-Orthotoluyldiamin ab. Es sind dies die Azine von der Constitution



Eine dieser Formeln muss nach Hinsberg¹⁾, dem von ihm aus Toluyldiamin und β -Naphthochinon bereiteten Körper zukommen. Eine Entscheidung darüber, welche diesen Formeln zutrifft, ist bei der genannten Darstellungsweise ausgeschlossen, da bei derselben die Entstehung des einen Körpers sowohl wie die des anderen denkbar ist.

Ausser dem Hinsberg'schen Tolunaphtazin habe ich noch ein zweites Isomeres dargestellt, für welches ich die Formel eines β - β -Derivates

¹⁾ Hinsberg, Ann. Chem. Pharm. 237, 343.