

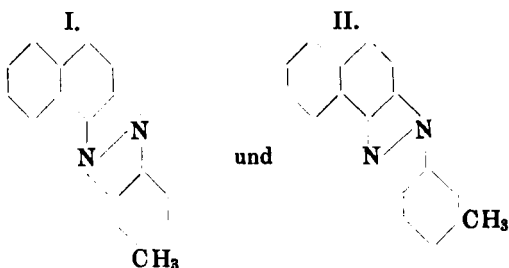
jenige Hälfte des Azokörpers, welche bei seiner Entstehung in Form einer Diazoverbindung zur Verwendung kam, in Form des entsprechenden Amids wiedergefunden. Es ist ihr Wasserstoff zugeführt worden, welcher der anderen Hälfte entzogen wurde. Ueber die Art und Weise aber, wie diese Wasserstoffentziehung 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.)

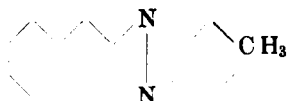
Von den vier der Theorie nach denkbaren  $\alpha$ - $\beta$ -Tolunaphtazinen leiten sich zwei von dem bis jetzt allein bekannten 1, 3, 4-Ortho-toluylendiamin ab. Es sind dies die Azine von der Constitution



Eine dieser Formeln muss nach Hinsberg<sup>1)</sup>, dem von ihm aus Toluylendiamin und  $\beta$ -Naphtochinon 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  $\beta$ - $\beta$ -Derivates

<sup>1)</sup> Hinsberg, Ann. Chem. Pharm. 237, 343.



als die wahrscheinlichste angenommen habe<sup>1)</sup>. Durch die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen in der Phenylreihe war indessen diese Annahme stark erschüttert worden; das von mir erhaltene Product erschien vielmehr als das eine der beiden möglichen  $\alpha$ - $\beta$ -Isomeren, während das Hinsberg'sche die andere Modification darstellen musste. Welche der beiden möglichen Formeln jedem einzelnen zukäme, darüber konnte nur die Darstellung eines Tolunaphtazins von zweifelloser Constitution Licht verbreiten.

Ein neuer Weg zur Gewinnung eines solchen Körpers bietet sich in der in der vorstehenden Abhandlung besprochenen Zersetzung secundärer Amidoazokörper durch Säuren. Es war von Interesse festzustellen, ob der aus dem Sulfobenzolazoparatolyl- $\beta$ -naphtylamin sich ergebende Körper mit dem Hinsberg'schen oder mit meinem Tolunaphtazin identisch sei. Der Versuch hat das überraschende Ergebniss geliefert, dass ein neues von beiden bisher bekannten Tolunaphtazinen verschiedenes Product erhalten wurde.

#### Darstellung des Azokörpers.

Das zu diesem Zwecke erforderliche bis jetzt meines Wissens nicht beschriebene Paratolyl- $\beta$ -naphtylamin wurde durch Erhitzen von Paratoluidinchlorhydrat mit  $\beta$ -Naphtol während 8 Stunden auf 200°, Auskochen der erhaltenen Schmelze mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge, Destillation der krystallinisch erstarrenden Base im Kohlensäurestrom und Krystallisation des Destillates aus Eisessig zubereitet. Es bildet schöne, schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 104°. welche in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether mit prächtig violettblauer Fluorescenz löslich sind. Aus dieser Base wurde der secundäre Azofarbstoff in der für das Phenylderivat beschriebenen Weise dargestellt. Er ist dem niederen Homologen in allen Stücken täuschend ähnlich, zeigt aber grössere Neigung zur Krystallisation und färbt in etwas gelberer Nuance.

Bei seiner Zersetzung, welche ebenfalls nach der in vorstehendem Aufsatz angegebenen Vorschrift ausgeführt wurde, liefert er ein Azin, welches in Benzol schwerer löslich ist, als das Phenylderivat und beim Erkalten der Lösung in prächtigen Nadeln und Prismen anschiesst. In siedendem Alkohol ist es ausserordentlich schwer löslich und krystallisirt aus demselben in glänzenden, citronengelben Blättchen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 914. — Journ. of the chem. soc. 1886, p. 404.

Ber. für $C_4H_5N_3O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	83.61	83.42	— pCt.
H	4.91	5.36	— „
N	11.48	—	11.24 „
<hr/> 100.00			

Die neue Base schmilzt scharf bei  $169^{\circ}$  und bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze. Das Sulfat krystallisirt in langen, schimmernden, orangegelben Nadeln, wenn man die tiefkirschrothe Lösung der freien Base in concentrirter Schwefelsäure mit soviel Wasser versetzt, dass dieselbe reingelb erscheint. In seinem sonstigen Verhalten ähnelt der neue Körper sehr dem typischen Naphtophenazin.

#### Zersetzung des Wollschwarz.

Seit kurzer Zeit befindet sich unter diesem Namen ein schöner Farbstoff im Handel, welcher vom Paratolyl- $\beta$ -naphtylamin sich ableitet. Eine Probe dieses Farbstoffes, welcher der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation patentirt ist, wurde mir von Hrn. Dr. Martius zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm hier meinen besten Dank sage. Dieser Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfonsäure auf Paratolyl- $\beta$ -naphtylamin. Da das Wollschwarz zwei Azogruppen im Molekül enthält, so war es von Interesse zu erfahren, wie hier die Spaltung durch Säuren verlaufen würde.

Das Wollschwarz bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich sehr leicht mit violettblauer Farbe in heissem Wasser löst. Säuren erzeugen in dieser Lösung eine schwärzliche Fällung der freien Farbstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief indigoblauer Farbe. Das Calcium- und Baryumsalz des Wollschwarz sind schwarze Niederschläge, von denen der erstere selbst in siedendem Wasser völlig unlöslich ist.

Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure wurden die früher beobachteten Verhältnisse inne gehalten. Es entstand eine klare, tiefgelbrothe Lösung, aus der das entstandene Azin in der Wärme mittels Natronlauge ausgefällt wurde. Durch Destillation desselben und Krystallisation des Destillates aus Benzol wurde ein Körper erhalten, der mit dem soeben beschriebenen neuen Tolunaphtazin völlig identisch war.

Das Filtrat von der Azinbase wurde mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirte Amidoazobenzoldisulfonsäure in den bekannten, dem sublimirten Chromchlorid ähnlichen, violetten flachen Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3132 und 3142.

Bei der Zersetzung des Wollschwarz wird also nur die eine der vorhandenen Azogruppen in Mitleidenschaft gezogen. Der Paramidoazokörper widersteht den Einflüssen, welche für den Orthoamidoazokörper verderblich werden. Es liegt hier wieder einer jener Fälle vor, für deren Erklärung Zincke<sup>1)</sup> den Orthoamidoazokörpern eine von den Paraverbindungen verschiedene Constitution zuschreiben zu müssen geglaubt hat, wie mir scheint, nicht mit grösserem Rechte, als dies auch für die Orthodiamine geschehen würde, welche sich ja ebenfalls von ihren Isomeren sehr erheblich unterscheiden.

Aus Vorstehendem ergibt sich die Existenz dreier Tolunaphtazine, welche die Methylgruppe in der Metastellung zu einem der in die  $\alpha\beta$ -Stellungen des Naphtalinkernes eingreifenden Stickstoffatome enthalten. Die Theorie gestattet aber nur die zwei, oben mit I. und II. bezeichneten Körper. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch die nachfolgenden Beobachtungen aufgeklärt.

Von den drei Isomeren sind die beiden von mir beobachteten schön krystallisirende, in Alkohol äusserst schwer lösliche Körper von überaus scharfem Schmelzpunkt, welcher bei  $179.8^{\circ}$  resp. bei  $169^{\circ}$  liegt. Die Schwefelsäurereaction des einen ist violettroth, die des anderen kirschbraunroth. Dagegen ist das von Hinsberg dargestellte Product in Alkohol sehr leicht löslich, es krystallisirt stets in undeutlichen Formen; sein Schmelzpunkt ist stets unscharf und liegt bei  $139$  bis  $142^{\circ}$ ; seine Schwefelsäurereaction steht in der Mitte zwischen den beiden andern.

Diese Eigenschaften machten es mir nicht unwahrscheinlich, dass das von Hinsberg erhaltene Product ein Gemisch oder eine Molecularverbindung der beiden andern ist. Die Entstehung eines solchen ist in der Hinsberg'schen Reaction sehr wohl denkbar.

Uebergiesst man gleiche Gewichtstheile der beiden Azine vom Schmelzpunkt  $169$  und  $179.8^{\circ}$  mit wenig Alkohol und erhitzt zum Sieden, so lösen sich die in Alkohol in reinem Zustande äusserst schwerlöslichen Körper sehr bald auf. Aus der Lösung krystallisirt nur schwierig und meist erst nach Zusatz von Wasser ein Körper, welcher in seinem ganzen Habitus, namentlich aber durch seinen bei  $139 - 142^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt sich als identisch mit dem Hinsberg'schen Product erwies, dessen Schwefelsäurereaction es auch giebt.

Es scheint mir hierdurch erwiesen, dass die beiden von der Theorie vorgesehenen isomeren, vom Metaparatoluylendiamin sich ableitenden Isomeren durch die beiden bei  $169$  resp.  $179.8^{\circ}$  schmelzenden Präparate dargestellt werden, während das bei  $139 - 143^{\circ}$  schmelzende eine Molecularverbindung beider repräsentirt und das  $\beta\beta$ -Derivat

— wie überhaupt die  $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins — einstweilen noch zu suchen bleibt.

Von den beiden, am Anfange dieses Aufsatzes aufgestellten Constitutionsformeln I und II kommt die erstere dem Azine vom Schmelzpunkt  $169^{\circ}$  zu, welches seiner Bildungsweise nach die Methylgruppe in der Parastellung zu dem in  $\beta$  eingreifenden Stickstoffatom enthalten muss. Die Constitutionsformel II verbleibt dann dem bei  $179.8^{\circ}$  schmelzenden, durch gemeinsame Oxydation von  $\beta$ -Naphtol mit Orthotoluylendiamin entstehenden Körper.

Berlin, im Februar 1887.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

## 125. Georg Sigm. Neumann: Schwefelsäure als Jodüberträger.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. März.)

Erwärmt man gleiche Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und Jodbenzol mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so wird ein Theil des Jodbenzols direct sulfurirt, ein anderer Theil aber in Dijodbenzol verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Benzolsulfosäure und Wasser. Es laufen demnach zwei Processe nebeneinander her:

- 1)  $C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J.SO_3H + H_2O$  und
- 2)  $2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5SO_3H + H_2O$ .

In Bezug auf den letzteren Process spielt daher Schwefelsäure dem Jodbenzol gegenüber die Rolle eines Jodüberträgers, indem es das Jodatome eines Moleküls Jodbenzol in ein zweites Molekül überträgt.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol ist bereits von Körner und Paternò <sup>1)</sup> studirt worden. Dieselben stellten sich Parajodbenzolsulfosäure dar, indem sie Jodbenzol mit einer Mischung aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmten. In dem Referate über diese Arbeit in den Giessener Jahresberichten (die Originalabhandlung steht mir nicht zu Gebote) wird nicht angegeben, ob hier alles Jodbenzol sulfurirt wird, oder ob ein Theil unangegriffen resp. ungelöst bleibt. Vermuthlich arbeiteten Körner und Paternò mit einem grossen Ueberschusse an

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 1872, 448; Jahresberichte für Chemie 1872, 588.