

131. R. Nietzki und Joseph Göttig: Ueber das $\beta\alpha$ -Azo-naphthalin.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor etwa 2 Jahren haben R. Nietzki und O. Goll¹⁾ das $\alpha\alpha$ -Azonaphthalin aus dem Amidoazonaphthalin von Perkin und Church dargestellt.

Die Theorie gestattet die Existenz noch zweier Azonaphthaline, einer $\beta\beta$ - und einer $\beta\alpha$ -Verbindung.

Für die Darstellung der $\beta\beta$ -Verbindung war wenig Aussicht vorhanden, da ein Amidoderivat derselben bis jetzt nicht existirt und auch die Wege für seine Darstellung fehlen. Das $\alpha\beta$ -Azonaphthalin konnte einerseits aus dem sogenannten β -Amidoazonaphthalin $C_{10}H_7 \cdot \overset{\beta}{N} : \overset{\alpha}{N} : C_{10}H_6 \overset{\beta}{NH}_2$, andererseits aus der gemischten Verbindung $C_{10}H_7 \cdot \overset{\beta}{N} : \overset{\alpha}{N} C_{10}H_6 \overset{\alpha}{NH}_2$, erhalten werden.

Wie schon früher mitgetheilt wurde, haben Versuche mit dem β -Amidoazonaphthalin nur zu einem Oxyazonaphthalin geführt²⁾.

Dagegen lässt sich aus der $\beta\alpha$ -Verbindung mit Leichtigkeit $\beta\alpha$ -Azonaphthalin darstellen.

Das $\beta\alpha$ -Amidoazonaphthalin ist bereits von Nölling und Wild dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden.

Für die Darstellung dieser Verbindung bereitet man aus 1 Molekül β -Naphtylamin, 5 Moleküle Salzsäure und 1 Molekül Natriumnitrit, eine Lösung von β -Diazonaphthalin. Das salzsaure β -Naphtylamin wird mit etwa 30 Theilen Wasser und der nöthigen Salzsäure fein angeschlemmt, und unter guter Kühlung das Nitrit hinzugefügt. Sobald das Naphtylamin völlig gelöst ist, fügt man eine wässrige Lösung von 1 Molekül salzsaurem α -Naphtylamin hinzu.

Das $\beta\alpha$ -Amidoazonaphthalin scheidet sich nach zwölfstündigem Stehen in Form seines braunvioletten Chlorhydrats aus. Durch Waschen mit Ammoniak wird es in die orangerothe Base übergeführt. Letztere krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen bei 152° schmelzenden Nadeln, welchen der für die $\alpha\alpha$ -Verbindung charakteristische grüne Reflex vollständig fehlt. Von der Letzteren ist der Körper ausserdem durch die weit grössere Löslichkeit unterschieden, welche sowohl bei der Base als bei den Salzen zur Geltung kommt. Auch die Färbung dieser Salze ist viel röther als bei der $\alpha\alpha$ -Verbindung.

Concentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe.

Zur Darstellung des entsprechenden Azonaphthalins wird 1 Theil des Körpers in etwa 50 Theilen Alkohol gelöst, und diese Lösung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 287 u. 3252.

²⁾ Nietzki und Goll, Diese Berichte XIX 1281.

mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Der noch warmen Lösung fügt man allmälig soviel von einer concentrirten Natriumnitritlösung hinzu, bis die violette Farbe der Flüssigkeit sich eben in eine gelbbraune verwandelt hat. Man kocht einige Zeit, und fügt, falls die violette Farbe nochmals zum Vorschein kommt, wiederum etwas Nitrit hinzu. Ein Ueberschuss des Letzteren ist jedoch zu vermeiden.

Das rohe Azonaphtalin wird mit Wasser gefällt, in alkoholischer Lösung mit Thierköhle gekocht und schliesslich wiederholt aus Eisessig krystallisiert. Man erhält es schliesslich in dunkelbraunen, stahlblau schimmernden Blättchen, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lassen. Das $\beta\alpha$ -Azonaphtalin schmilzt bei 136° also weit niedriger als die α -Verbindung (190°) und unterscheidet sich von dieser durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. sowie durch ein verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Letztere löst das α -Azonaphtalin mit blauer Farbe, beim Erhitzen auf 150° entsteht eine violette, ziegelroth fluorescirende Lösung. Die schwefelsaure Lösung des $\beta\alpha$ -Azonaphthalins ist violett gefärbt, die Bildung eines fluorescirenden Körpers tritt beim Erhitzen nicht ein.

Die Zusammensetzung dieses zweiten Azonaphtalins wurde durch die Analyse controllirt.

	Berechnet	Gefunden		
	für C ₁₀ H ₁₄ N ₂	I	II	III
C	85.11	85.09	84.65	— pCt
H	4.96	5.85	5.34	— »
N	9.96	—	—	10.48 »

Seiner Entstehung zufolge muss ihm die Constitutionsformel
 $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \overset{\beta}{\text{N}} \overset{\alpha}{:} \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ zukommen.

Basel, Universitätslaboratorium.

132. R. Nietzki und Fr. Kehrmann: Ueber Chinondioxim und Dinitrosobenzol.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die wiederholt beobachtete Thatsache, dass Hydroxylamin in sauren Lösungen einen oxydirenden Einfluss ausübt, dass z. B. Krokonäsre in das Pentoxim der Leukonsäure,¹⁾ Anthranol in das Oxim des Anthrachinons²⁾ verwandelt wird, veranlasste uns, die Einwirkung des

¹⁾ Nietzki und Benckiser, Diese Berichte XIX, 305.

²⁾ E. v. Meyer, Journ. f. pr. Chem. 29 (II), 494.