

552. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des Azophenins.

(Eingegangen am 13. October.)

Im Ferienhefte dieser Berichte haben die HH. Otto Fischer und E. Hepp eine interessante Arbeit über »Azophenine und Induline« veröffentlicht, in welcher sie den Nachweis führen, dass beim Erhitzen von *p*-Chlornitrosodiphenylamin mit salzsaurem Diphenylamin sich ein gechlortes Azophenin bildet, woraus sie mit Recht schliessen, dass auch bei der von ihnen beobachteten Bildung des typischen Azophenins aus Anilin und Nitrosodiphenylamin¹⁾ sich dieses letztere an der Reaction betheiligt. Dagegen scheint mir die Beobachtung der HHrn. Fischer und Hepp nicht, wie diese Forscher schliessen, ein Beweis dafür zu sein, dass meine früher²⁾ über die Azopheninbildung geäusserten Ansichten »nicht stichhaltig« seien. Der von den HHrn. Fischer und Hepp geführte Beweis ist zulässig für den speciellen von ihnen untersuchten Fall; dagegen sind die von mir beschriebenen Bildungsweisen des Azophenins aus Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin, welche von den HHrn. Fischer und Hepp bestätigt und durch analoge Bildungsweisen ergänzt werden, ebenso beweiskräftig für meine Ansicht, dass bei diesen Bildungsweisen sich der Nitrosokörper einfach wie ein Oxydationsmittel verhält und das Azophenin lediglich dem Anilin seine Entstehung verdankt. Noch weniger zulässig erscheint mir der weitere, von den HHrn. Fischer und Hepp aus ihren Versuchen gezogene Schluss, dass bei der Bildung des Azophenins aus Nitrosophenol »die ursprüngliche Ansicht von Kimmich aufrecht erhalten werden muss« und »für das Nitrosophenol die Antheilnahme am Azopheninprocess ziemlich wahrscheinlich scheint«. Da bei diesem Verfahren das Nitrosophenol in Form seines Reductionsproductes, Amidophenol, leicht aufzufinden ist, so wüsste ich nicht, wie dasselbe ausserdem auch noch in das Azophenin eintreten sollte.

Was nun die von den HHrn. Fischer und Hepp für das Azophenin aufgestellte Constitutionsformel anbelangt, so genügen zwei Thatsachen zu ihrer Widerlegung:

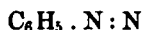
1. Liefert das Azophenin kein Acetylderivat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid..
2. Liefert es bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure beträchtliche Mengen von Anilin.

¹⁾ Welche offenbar zusammenfällt mit der Reaction, welche mir zuerst das Azophenin lieferte. Siehe diese Berichte X, 1309.

²⁾ Diese Berichte XX, 1538.

Beide Reactionen stehen mit der Fischer-Hepp'schen Formel in directem Widerspruch.

Unter diesen Umständen halte ich meine bereits früher geäußerte Ansicht, dass das Azophenin wenigstens einmal die Gruppe



enthält und daher zu den Azokörpern zu rechnen ist, vollkommen aufrecht.

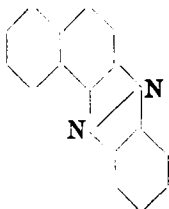
Westend bei Berlin, im October 1887.

553. Ph. Brunner und Otto N. Witt: Ueber einige Derivate des Naphtophenazins.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 13. October.)

Von den Substitutionsproducten der Azine sind einige Amido-, Oxy- und Sulfoderivate auf dem Wege der Synthese aus substituirten Componenten erhalten worden. Dagegen ist das Verhalten der Azine bei der directen Substitution bis jetzt kaum untersucht worden. Bei der Leichtigkeit, mit der jetzt ein typisches Glied dieser Körperklasse, das Naphtophenazin



durch Zersetzung der entsprechenden Azokörper mittelst Säuren¹⁾ dargestellt werden kann, erschien es angezeigt, das Wesen der directen Substitution bei dieser Körperklasse etwas einlässlicher zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung hat sich ergeben, dass die Azine sich substituierenden Agentien gegenüber im Allgemeinen so verhalten wie tertiäre Amine. Die substituierenden Gruppen treten direct in den aromatischen Kohlenstoffkern des Azins. Der Stickstoff verhält sich inert und hat keine andere Wirkung als die, die Substitution zu erschweren und zu verlangsamen und zu einem weniger glatten Process

¹⁾ Otto N. Witt, diese Berichte XX, 571.